

VYSOKÁ ŠKOLA BÁŇSKÁ – TECHNICKÁ UNIVERZITA OSTRAVA

HORNICKO – GEOLOGICKÁ FAKULTA

INSTITUT ENVIRONMENTÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

APLIKACE ADSORPCE K ODSTRANĚNÍ SÍRANOVÉHO ANIONTU POUŽITÍM
ODPADU Z ARAŠÍDU

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Autor:

Bc. Michaela Adamčíková

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Dalibor Surovka, Ph.D.

2017

VŠB – TECHNICAL UNIVERSITY OF OSTRAVA
FACULTY OF MINING AND GEOLOGY
INSTITUT OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING

APPLICATION OF ADSORPTION FOR THE REMOVAL OF SULPHATE ANION
USING WASTE FROM GROUNDNUT

THESIS

Author:

Bc. Michaela Adamčíková

Supervisor:

Ing. Dalibor Surovka, Ph.D.

2017

Zadání diplomové práce

Student: **Bc. Michaela Adamčíková**

Studijní program: N2102 Nerostné suroviny

Studijní obor: 3904T005 Environmentální inženýrství

Téma: Aplikace adsorpce k odstranění síranového aniontu použitím odpadu z arašídů.
Application of Adsorption for the Removal of Sulphate Anion Using Waste from Groundnut.

Jazyk vypracování: čeština

Zásady pro vypracování:

1. Úvod a cíl diplomové práce
2. Současný stav řešené problematiky
3. Sorpce
4. Sírany
5. Experimentální část (metodika úpravy sorbentu, analýzy, hodnocení)
6. Výsledky a diskuse
7. Závěr

Seznam doporučené odborné literatury:

VOLESKY, B., Sorption and biosorption. [s.l.] : [s.n.], 2003. 316 s. ISBN 0-9732983-0-8.
SUROVKA, Dalibor. Application of low-cost sorbents for removing of sulphates and selected metals from water matrix: scientific monograph. Ed. 1st. Ostrava [i.e. Košice]: Technická univerzita v Košiciach, 2014, 41 s. ISBN 978-80-553-1843-1.

Formální náležitosti a rozsah diplomové práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.

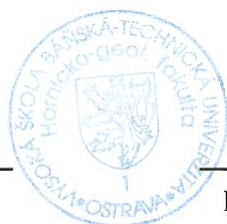
Vedoucí diplomové práce: **Ing. Dalibor Surovka, Ph.D.**

Datum zadání: 31.10.2016

Datum odevzdání: 28.04.2017



doc. Ing. Silvie Heviánková, Ph.D.
vedoucí institutu



prof. Ing. Jaroslav Dvořáček, CSc.
pověřený vedením fakulty

Prohlášení autora diplomové práce

Celou diplomovou práci včetně příloh, jsem vypracovala samostatně a uvedla jsem všechny použité podklady a literaturu. Byla jsem seznámena s tím, že na moji diplomovou práci se plně vztahuje zákon č.121/2000 Sb. - autorský zákon, zejména § 35 – využití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a využití díla školního a § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava (dále jen VŠB-TUO) má právo nevýdělečně, ke své vnitřní potřebě, diplomovou práci užít (§ 35 odst. 3).

Souhlasím s tím, že jeden výtisk bude uložen u vedoucího diplomové práce. Souhlasím s tím, že údaje o diplomové práci, obsažené v Záznamu o závěrečné práci, umístěném v příloze mé diplomové práce, budou zveřejněny v informačním systému VŠB-TUO.

Souhlasím s tím, že diplomová práce je licencována pod Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 3.0 Unported licencí. Pro zobrazení kopie této licence, je možno navštívit <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/3.0/>

Bylo sjednáno, že s VŠB-TUO, v případě zájmu o komerční využití z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona.

Bylo sjednáno, že užít své dílo – diplomovou práci nebo poskytnout licenci k jejímu komerčnímu využití mohu jen se souhlasem VŠB-TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB-TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše).

V Ostravě dne 28. 4. 2017

Michaela Adamčíková



Poděkování

Touto cestou bych ráda poděkovala mému vedoucímu diplomové práce Ing. Daliboru Surovkovi, Ph.D., za ochotu, trpělivost a odbornou pomoc při jejím zpracování.

Abstrakt

V této práci se pojednává o využití skořápek podzemnice olejné (*Arachis hypogaea* Linn) jako možného biosorbentu k odstranění síranů z vody. Pro účely experimentu byly zvoleny zrnitostní frakce sorbentu <0,5 mm a 0,5-1 mm a použití aktivačního činidla 0,1 a 1,0 mol⁻¹ HCl. V poslední kapitole jsou uvedeny výsledky, kterých bylo v průběhu tohoto experimentu dosaženo a zároveň vyhodnocení nejúčinnějšího z vytvořených sorbentů. Byla také zkoumaná závislost některých parametrů na adsorpční kapacitě zvoleného sorbentu. Jako nejvhodnější se ukázal sorbent zrnitostní frakce 0,5-1 mm aktivovaný 0,1 mol l⁻¹ HCl. Nejvyšší adsorpční kapacity bylo dosaženo po uplynutí doby 20 min při hodnotě pH 5,0-6,0 a to 88% (4.4 mg g⁻¹).

Klíčová slova: adsorpce, Langmuirova izoterma, Freundlichova izoterma, sírany

Abstract

In this thesis we discuss the use of shells of peanuts (*Arachis hypogaea* Linn) as biosorbent possible to remove sulphates from water. For the purpose of the experiment were selected sorbent grain size fraction of <0.5 mm and 0.5-1 mm, and using an activating agent 0.1 a 1,0 mol⁻¹ HCl. In the last chapter of the results, where in the course of this experiment reached while evaluation of the most effective sorbents. It also examined the dependence of some parameters on the adsorption capacity of the selected sorbent. As the most suitable grain size fraction of the sorbent showed 0.5-1 mm activated by 0.1 mol⁻¹ HCl. The highest adsorption capacity was achieved after a period of 20 min at a pH of 5.0-6.0 = 88% (4.4 mg g⁻¹).

Keywords: adsorption, Langmuir isotherm, Freundlich isotherm, sulphate

OBSAH

1	Úvod a cíl	1
2	Současný stav řešené problematiky.....	3
3	Sorpce	9
	3.1 Kinetika sorpce	10
	3.2 Adsorpční izotermy	11
	3.2.1 Langmuirova izoterma	11
	3.2.2 Freundlichova izoterma	13
	3.3 Typy adsorpčních izoterem	15
	3.4 Biosorpce	18
	3.5 Faktory ovlivňující sorpci.....	23
4	Biosorbent – podzemnice olejná	28
5	Sírany.....	31
6	Experimentální část	33
	6.1 Metodika mechanické úpravy vzorku	33
	6.2 Metodika chemické úpravy vzorku	33
	6.3 Metodika kinetiky adsorpce	34
	6.4 Metodika zkoumání optimální hodnoty pH.....	35
	6.5 Metodika studia rovnováhy adsorpce	36
	6.6 Metodika stanovení síranů.....	37
7	Výsledky a diskuze.....	38
	7.1 Diskuse	48
8	Závěr.....	51
	Seznam použité literatury	53
	Seznam obrázků.....	58
	Seznam tabulek	59

1 ÚVOD A CÍL

Voda je čím dál více znečišťována a je nutné se zabývat odstraněním znečišťujících látek, které se v ní vyskytují. Jakákoli koncentrace znečišťující látky jak v pitné tak v odpadní vodě je špatná pro životní prostředí, ale také pro živočichy a obyvatele planety Země. Ačkoli čistírny odpadní vody existují a odvádějí při čištění vody dobrou práci, je nutno neustále získávat nové informace o látkách, které by pro proces čištění vody mohly být využity. Zejména je důležité získávat co nejméně nákladné a nejvíce přístupné technologie.

V této práci jsem se zabývala využitím rozemletých skořápek podzemnice olejné (*Arachis hypogaea* Linn) jako nízkonákladového biosorbentu k adsorpci síranů z vody. Skořápky byly využity v různých zrnitostních frakcích a při jiné koncentraci aktivačního činidla. Zrnitostní frakce, které byly využity, jsou <0,5 mm a 0,5-1 mm. Jako aktivační činidlo byl použit roztok 0,1 a 1,0 mol l⁻¹ HCl. Bylo tedy připraveno 6 sorbentů: <0,5 mm a 0,5-1 mm aktivovaný 0,1 mol l⁻¹ HCl, <0,5 mm a 0,5-1 mm aktivovaný 1,0 mol l⁻¹ HCl, <0,5 mm a 0,5-1 mm neaktivovaný. Na každý z nich byly aplikovány stejné metody k získání výsledných dat.

V první části práce se věnuji teorii této problematiky. Jakými způsoby jsou sírany z vody odstraňovány, limitní hodnoty, které jsou ve vodě povoleny, studie, které již byly provedeny, dále co je adsorpce, biosorpce a popis izoterem používaných pro porovnání s experimentální částí. Mimo jiné také v jakých formách se vyskytují sírany ve vodách a jejich stručný popis a také informace o vybraném sorbentu, tedy podzemnici olejné (*Arachis hypogaea* Linn).

V části druhé je popis metodiky experimentální části. Za jakých podmínek byl experiment prováděn, jaké zrnitostní frakce sorbentu a jeho aktivace bylo použito. Popis metodiky pro zjištění nejvhodnějšího pH, kinetiky a rovnováhy adsorpce.

Poslední část zahrnuje výsledky, které byly provedením experimentu získány. Je zde uvedeno srovnání a popis všech výsledků, dále porovnání adsorpce sorbentů se stejnou koncentrací aktivačního činidla, výsledky hodnot pH a porovnání výsledné experimentální křivky s Langmuirovou a Freundlichovou izotermou.

Cílem práce bylo zjistit, který ze sorbentů, aktivovaný nebo neaktivovaný, a jaké zrnitostní frakce se projeví jako nejúčinnější k odstranění síranů z vodního roztoku. Zároveň bylo důležité zjištění za jakých podmínek (pH, kontaktní doba, atd.) je adsorpce síranů na zvolený sorbent nejvýhodnější.

2 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

Sírany se ve vodách vyskytují běžně. Jak v povrchové tak podzemní vodě je jejich obsah v hodnotách desítek až stovek mg l^{-1} . Vyšší koncentrace síranů, což jsou gramy až desítky gramů na litr, jsou v odpadní vodě z chemického, metalurgického, strojírenského průmyslu a dalších. Nutnost čistit a upravit tyto vody před jejich vypuštěním je zřejmá. Je potřeba snížit množství obsažených síranů na hodnoty, jež schválil vodoprávní úřad. [1]

Jak je dáno v ČSN 75 7221 a nařízení vlády ČR č. 82/1999 Sb. ve znění pozdějších předpisů, je nutno dodržovat určité koncentrace síranů v povrchové vodě. V tabulce 1 jsou uvedeny maximální možné koncentrace síranů v povrchové vodě pro zařazení do dané jakostní třídy. Jedná se zejména o povrchové vody při denním průtoku Q_{355} .

Tabulka 1: Koncentrace síranů v povrchových vodách (*převzato a upraveno – ČSN 757221*)

Třída jakosti	I. velmi čistá voda	II. čistá voda	III. znečištěná voda	IV. silně znečištěná voda	V. velmi silně znečištěná voda
Sírany (mg l^{-1})	<80	<150	<200	<300	>300

Toky vodárenského charakteru mají povolenou koncentraci obsahu síranů až 200 mg l^{-1} a ostatní toky až 300 mg l^{-1} . Průmyslové vody mají ve výše zmíněném nařízení vlády též svůj oddíl. Sírany se zde nevyskytují přímo, ale spadají do rozpuštěných organických solí. [2]

Čištění odpadní vody je v současné době jedním z nejdůležitějších cílů pro průmysl a další instituce, především ty, u kterých odpadní voda obsahuje různé druhy kontaminujících látek. Různé alternativy pro vyčištění odpadní vody jsou např. chemické srážení, adsorpce uhlím, iontová výměna a proces separace membrány a další. Nejběžnější z těchto alternativ je chemické srážení. Nicméně tato metoda má jistá omezení, ke kterým patří zejména jeho vysoká cena, nízká účinnost, pracovně náročné operace a nedostatek selektivity procesu srážení. [3]

Jejich odstranění z vodního roztoku lze provést různými způsoby. Jedná se o chemické, fyzikálně-chemické či biologické čištění. [1]

Nejrozšířenějším způsobem je **chemické** čištění, které se zabývá přeměnou síranů ve vodě rozpustných na velmi málo rozpustné, které je z vody možno odstranit formou sedimentace či filtrace. [1, 2, 4]

Ke srážení síranů se využívá hydroxidu vápenatého či oxidu vápenatého, soli barya či olova. Mimo jiné jsou využívány k odstranění síranů z vodních roztoků ionty hliníku a vápníku. Při srážení za použití barnatých solí dochází k vysokému účinku než za použití vápenného mléka, ale jedná se o finančně nákladnější proces. [1, 2, 4]

Při použití hlinitých a vápenatých iontů dochází ke vzniku málo rozpustné sraženiny, jež je odstraňována procesem sedimentace. Vzniká tzv. Candlotova sůl neboli ettringit. Chemický vzorec této reakce byl již roku 1939 popsán F. E. Jonesem a jeho znění je následující: $\text{Ca}_6\text{Al}_2[\text{SO}_4(\text{OH})_4]_3$. Za pomoci tohoto procesu je možno vysrážet sírany s koncentrací nižší než 200 mg l^{-1} . [1, 2, 4]

Hlavní výhodou je také nízká finanční náročnost, jednoduchost v procesu srážení, naopak však dochází k vysoké spotřebě chemických látek, vytváření kalů a také to, že ve vodě po vysrážení zůstávají koncentrace vápenatých a hlinitých iontů a v závislosti na jejím dalším využití spočívá kontrola koncentrace těchto látek. [1, 2, 4]

Další možností odstraňování síranů je **biologické** čištění. K odstranění síranů z vody se využívá bakterií, jež za anaerobních podmínek jsou schopny redukovat sírany při určité hodnotě pH a to tedy především při neutrální hodnotě pH. Dále je také důležitým parametrem teplota, která se musí pohybovat od $15\text{--}50^\circ\text{C}$, nutnost odstranění elementární síry a přesného dávkování živného substrátu organického původu. Za těmito účely jsou používány bakterie rodu *Desulfovibrio* a *Desulfatoculum*. Tato metoda je finančně málo náročná a mimo to také vzniká jen malé množství kalů a získání elementární síry. [1]

Posledními metodami jsou **fyzikálně-chemické** čištění, ke kterému se řadí membránové procesy, adsorpce, filtrace a další. [5, 6]

Membránové čištění využívá přechodu látky přes překážku neboli membránu, na níž se kontaminanty zachytávají za pomoci jejich diferenčních vlastností. S touto metodou jsou však spojeny vyšší počáteční náklady. V současné době však dochází k častějšímu využití této metody a finanční náročnost postupně klesá. Její výhoda spočívá v nízké spotřebě chemických látek, energie, vysokému účinku odstranění organických

látek a také nízké produkci kalů. U adsorpce je používáno zejména aktivní uhlí či silikagel a dochází k oddělení složek obsažených v koncentrované kapalné či plynné látce. [5, 6]

Byly nalezeny nové postupy pro odstraňování kovů a dalších znečišťujících látek za pomoci biosorpce řasami nebo bakteriemi. I když tyto materiály mají vazebná místa, včetně aminů, karboxylové a thiolové skupiny, jejich použití pro účely čištění odpadních nemusí být vhodné vzhledem k jejich špatnému přirozenému výskytu v přírodě. [3]

Druhou možností je použití přírodních materiálů, jako jsou například arašídové skořápky, sójové slupky a kukuřičné klasy, které jsou k dispozici ve velkém množství a mohou tím představovat vyšší potenciál jako levný sorbent pro čištění odpadních vod. Kromě toho, i když použití těchto materiálů stále ještě není velmi běžné, obecně prezentují dobrou adsorpční kapacitu. [3]

Např. Bailey et al. (1999) představil zajímavou recenzi, která se zaměřuje na potenciál širokého spektra nízkonákladových sorbentů pro toxické kovy. Podle těchto autorů, nízkonákladový sorbent vyžaduje nižší nároky na předchozí zpracování, je v přírodě hojně se vyskytující, je vedlejší produkt při výrobě nebo odpad z jiného průmyslu. Tyto materiály by mohly být alternativy nákladných postupů k čištění znečištěných odpadní vody. [3]

V následující části jsou uvedeny další metody a sorbenty, jenž byly v minulosti použity pro odstraňování síranů.

Wei Cao et al. [7] využili statické sorpce k experimentům s proměnnou koncentrací síranu a teploty. Byl proveden výzkum kinetiky adsorpce síranových iontů na kvartérní amoniové modifikované rýžové slámě. Kinetická data byla vyhodnocena pseudo rovnicemi prvního a druhého řádu a difúzními modely. Výsledky ukázaly, že doba sorpce je rovna asi 20 min a aktivovaná energie E_a je $19,3 \text{ kJ mol}^{-1}$. Zvýšení teploty a počáteční koncentrace síranu urychlovalo sorpční proces. Sorpční kinetika byla lépe popsána rychlostní rovnicí pseudo druhého řádu a celková míra odstranění byla stanovena koeficientem difuze tenké vrstvy. Navíc, charakterizace pomocí Karbon-13 nukleární magnetické rezonance a elektronicky řízená uzávěra diferenciálu potvrdila přítomnost kvartérních amoniových skupin v rýžové slámě.

Jako prekurzor pro přípravu sorbentu pro odstranění SO_4^{2-} přes modifikaci barya byly použity ve studii H. Runttiet al. [8] analcim i komerční zeolit. Z nich byly modifikací

připraveny tři sorbenty: analcim modifikovaný baryem (ANA-Na-Ba), baryem modifikovaný analcim promytý kyselinou (ANA-Ac-Na-Ba) a baryem modifikovaný zeolit barnatý (ZSM-5-Na-Ba).

Z připravených materiálů se ANA-Ac-Na-Ba jevil jako nejúčinnější sorbent pro odstraňování SO_4^{2-} s maximální sorpční kapacitou $13,7 \text{ mg g}^{-1}$ při pokojové teplotě. Dávkové sorpční experimenty byly provedeny pro vyhodnocení účinku změny hodnoty pH, vstupní koncentrace SO_4^{2-} , vstupní koncentrace sorbentu, teploty a doby kontaktního času sorpce. K popisu experimentálních výsledků bylo využito několika sorpčních izoterm a Langmuirovou izotermou byly prokázány nejlepší korelace pro adsorpci SO_4^{2-} na ANA-Ac-Na-Ba. Kinetické studie byly použity pro nejúčinnější sorbent, ANA-Ac-Na-Ba, a výsledky ukázaly, že tento proces sorpce následuje kinetiku pseudo druhého řádu. [8]

Další metodou, kterou použili P. Roonasiet al. [9], byla adsorpce síranu na magnetitu studována in situ pomocí ATR-FTIR spektroskopie. Syntetické částice magnetitu byly potaženy zinko-selenovým odrazným elementem a bylo zaznamenáno, že spektra síranu adsorbuje při hodnotě pH 4,0-8,5. Byly použity dvě různé iontové síly ($0,01 \text{ mol l}^{-1}$ a $0,1 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaCl}$).

Spektra adsorbovaného síranu na magnetitu potaženého zinko-selenem byly porovnány se spektry síranových roztoků ve stejných hodnotách pH a při styku s nepotaženým magnetitem. Spektrum adsorbovaného síranu při pH 4,0 ukázalo tři maxima při 979 , 1044 a 1115 cm^{-1} , což ukazuje monovrstvou adsorpci, ve které je Td symetrie SO_4^{2-} snížena na C3v. V případě hodnoty pH 6,5 byly sírany adsorbovány jakokomplex s vnější sférou se dvěma slabými vazbami, které se objevují při 1102 a 980 cm^{-1} . [9]

Kromě toho, spektra adsorbovaného síranu při pH 4,0, byla zaznamenána jako funkce času a koncentrace síranu. Rovnováha adsorpce při různých koncentracích koreluje s Langmuirovým typem adsorpční izotermy. Langmuirova afinitní konstanta K při pH 4,0 (rovnice 1), byla stanovena ze sklonu a průsečíku Langmuirova diagramu jako:

$$K = 1,2344 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} (1)$$

a Gibbsova volná adsorpční energie ΔG_{ads}^0 byla odhadnuta na $-33,3 \text{ kJ mol}^{-1}$. Tato analýza ukázala, že adsorpce při pH 4,0 je velmi jednoduchá, zatímco kinetická desorpce při stejném pH je velmi pomalá. Kromě toho byl také studován vliv vápenatých iontů

na adsorpci síranu. Bylo ukázáno, že vápenaté ionty zvýšily adsorpci síranu na magnetit při pH 8,5. [9]

Co se týká využití odpadu z arašídů jako sorbentu, je jeho všestranné využití uvedeno dále.

Ve studii, kterou provedl N. Trivedi et al. [10], byly zkoumány chemické, fyzikální, mineralogické a morfologické charakteristiky tří typů adsorbentů získaných pomocí skořápek podzemnice olejné- popel získaný spalováním skořápek, biouhel získaný pyrolýzou skořápek a chemicky aktivovaným aktivním uhlím z biouhlu. Syntetizované adsorbenty byly charakterizovány pomocí rastrovací elektronové mikroskopie, rentgenové fluorescence, elementární analýzy celkové síry, Benner-Emmer-Tellerovy teorie, a Fourierovy transformace infračervené techniky.

Postupné zvětšování plochy povrchu při využití Benner-Emmer-Tellerovy metody došlo k různým koncentracím na sorbentech: u popela získaného spalováním skořápek ($8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), u biouhlu získaného pyrolýzou skořápek ($43 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) a u chemicky aktivovaného aktivního uhlí z biouhlu ($709 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). [10]

Poprvé tak adsorbenty připraveny za použití rozemletých skořápek z arašídů byly charakterizovány podrobně a jejich adsorpční schopnosti byly zkoumány za použití běžně používaného herbicidu 2,4-dichlorfenoxycetové kyseliny. Dávkové experimenty byly provedeny ke studiu účinku různých operativních parametrů, jako je adsorpční dávka, počáteční koncentrace 2,4-dichlorfenoxycetové kyseliny a doba kontaktu. [10]

Bylo zjištěno, že adsorpční kapacita musí být pro popel získaný spalováním skořápek $0,87 \text{ mg g}^{-1}$, biouhel získaný pyrolýzou skořápek $3,02 \text{ mg g}^{-1}$ a chemicky aktivované aktivní uhlí z biouhlu 250 mg g^{-1} přičemž doba rovnováhy je 60, 120 a 240 min. Tím bylo potvrzeno, že adsorpční kapacita chemicky aktivovaného aktivního uhlí z biouhlu 250 mg g^{-1} je srovnatelná s nejvyššími publikovanými hodnotami v literatuře LEFBAC 261 mg g^{-1} a slupky dýňových semen 260 mg g^{-1} . [10]

Dalším příkladem využití skořápek podzemnice olejné byla studie S. Owaludeet al. [11], která je v modifikované a nemodifikované formě využívala k odstranění chromu v oxidačním stupni VI, jenž patří mezi závažně znečišťující látky z našeho průmyslu. Byly studovány účinky různých podmínek jako je doba kontaktu, koncentrace adsorbátu, hodnota pH roztoku a teploty na sorpční proces.

Adsorpční materiály byly charakterizovány pomocí FTIR. Analýza morfologie povrchu rastrovací elektronovou mikroskopií (SEM) odhalila změnu morfologie na adsorpci chromu. Adsorpční proces Cr^{VI} na ionty jak nemodifikovaných skořápek podzemnice, tak modifikovaných skořápek podzemnice prokázal, že jsou v dobré shodě s Langmuirovou izotermou adsorpce a následují kinetický model pseudo druhého řádu. Podle studia rovnováhy jsou ionty Cr^{VI} lépe adsorbovány na modifikované skořápky podzemnice olejně. [11]

Jako poslední uvedený příklad je zde studie S. R. Shukla a R. S. Pai [12], kteří zkoumali potenciál levných látek obsahujících celulosu, tedy přírodních materiálů, jako jsou skořápky podzemnice olejně a piliny pro adsorpci Cu^{II} , Ni^{II} a Zn^{II} , adsorpcí z jejich vodných roztoků. Tyto materiály vykazovaly dobré adsorpční kapacity, i když úrovně se liší v závislosti na kombinaci sorpčního materiálu a ionu kovu. Použití konkrétního barviva (ostazinová oranž H-2R) na materiál dále zvyšuje jeho adsorpční kapacitu.

Maximální hodnoty příjmu kovových iontů byly pro Cu^{II} 7,60 mg g^{-1} , Ni^{II} 7,49 mg g^{-1} a Zn^{II} 9,57 mg g^{-1} , respektive pro obarvené skořápky podzemnice olejně. Pro skořápky podzemnice bez zatížení kovem bylo dosaženo hodnot Cu^{II} 46 mg g^{-1} , Ni^{II} 3,83 mg g^{-1} a Zn^{II} 7,62 mg g^{-1} . [12]

Podobně se aplikovalo barvivo také na piliny, které poté získaly adsorpční hodnoty Cu^{II} 8,07 mg g^{-1} , Ni^{II} 9,87 mg g^{-1} a Zn^{II} 17,09 mg g^{-1} . Tyto piliny získaly vyšší hodnoty adsorpce než piliny nezatížené barvivem, u kterých se prokázala adsorpce Cu^{II} 4,94 mg g^{-1} , Ni^{II} 8,05 mg g^{-1} a Zn^{II} 10,96 mg g^{-1} . [12]

Se snížením hodnoty pH iontového roztoku kovu všechny adsorpční materiály vykazovaly pokles adsorpčních kapacit. Když se hodnota pH kationtu kovu v roztoku snížila na nejnižší úroveň, a to na hodnotu 1,5, adsorpce dosahovala velmi nízké hodnoty ve všech případech. Ačkoli i za nízké hodnoty pH byla adsorpce kovových iontů na barvivem zatížené adsorbenty relativně vyšší. To následně bylo využito ve studii desorpce.[12]

Byly vytvořeny modely adsorpčních izoterm, přičemž nejvhodnější je izoterma dle Langmuirova modelu. Regenerace a znovupoužitelnost adsorbentů byla také hodnocena na třech po sobě následujících adsorpčně-desorpčních cyklech a bylo zjištěno, že si sorbenty zachovávají adsorpční kapacitu. [12]

3 SORPCE

Odstranění látek z odpadní vody pomocí adsorpce se jeví v porovnání s dalšími metodami jako nejschůdnější řešení jelikož je to jednoduchý a vysoce efektivní proces. Mimo to jsou náklady na využití procesu adsorpce nízké, má jednoduchou obsluhu a nedochází k sekundárnímu znečištění. [13]

Adsorpční membrány, pryskyřice a odpadní materiál jsou vzhledem k jejich chemické stabilitě nejperspektivnějším řešením. [13]

Při sorpčním procesu je užíváno dvou fází: pevné a kapalné. Kapalné fáze obsahují různé druhy rozpuštěných látek, které mají být sorbovány. Vzhledem k vyšší afinitě sorbentu jsou sorbované látky přitahovány do pevné fáze, kde jsou vázány fyzikálními silami. Tento proces probíhá, dokud se nevytvoří rovnováha mezi zbytkovou, konečnou, a rovnovážnou koncentrací sorbované látky v roztoku. Stupeň afinity sorbentu určuje rozdělení mezi pevné a kapalné fáze. [14]

Kvalita sorpčního materiálu se posuzuje podle toho, jak moc může být sorbovaná látka přitahována a udržena i v imobilizované formě. Za tímto účelem je obvyklé stanovení adsorpce kovu na biosorbentu jako množství sorbované látky vázanou jednotku pevné fáze. [14]

Výpočet adsorpce kovu je založen na materiálové bilanci sorpčního systému: sorbovaná látka, která se odstranila z roztoku, musí být pevná. Největší množství kovu vázaného na sorbentu, který se z roztoku odstranil lze vypočítat na základě hmotnostní bilance pro sorbent v systému (veškerá sorbovaná látka v systému či zbytková sorbovaná látka v systému v mg l^{-1}). [14]

Výpočet (rovnice 2) adsorpce kontaminantu v pevné fázi:

$$q = V \times \frac{C_i - C_f}{S} (2),$$

kde:

V je objem kovu v roztoku, který přišel do styku se sorbentem,

C_i a C_f jsou počáteční a rovnovážné koncentrace kovu v roztoku [mg l^{-1}],

S množství přidaného sorbentu na sušinu. [14]

Sorpce může být však vyjádřena i v jiných jednotkách v závislosti na jejím účelu. Všechny tyto jednotky je možné relativně snadno přepočíst. Jediný problém může nastat při přepočtu váhy a objemu sorbentu. Pro vědecké účely je váha sušiny sorbentu přednostní. [14]

Použití hmotnosti mokré biomasy, pokud není přepočet dobře specifikován, by nemělo být užíváno. Různé druhy biomasy si pravděpodobně zachovávají různé obsahy vlhkosti v buňkách, jakož i v intersticiálním prostoru mezi buňkami tkáňových částic. [14]

Různé druhy biomasy jsou kompaktní jiným způsobem. Při odstředování biomasy, je třeba upřesnit použitou sílu G a čas a dokonce pak jakékoli srovnání je obtížné proveditelné. To vše zapříčiňuje použití hmotnosti mokré biomasy a je tedy všeobecně nežádoucí. [14]

3.1 Kinetika sorpce

Jedná se o rychlost jakou je sorpce schopna proběhnout. Tento proces je možno popsat za použití dvou modelů, prvního a pseudo druhého řádu. Jedná se o Lagergrenovu rovnici, jejíž první řád zní (rovnice 3):

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2,303} \quad (3),$$

kde:

q_e je množství adsorbovaného sorbentu v rovnováze (mg g^{-1}),

q_t množství adsorbovaného sorbentu v daném čase t (mg g^{-1}),

k_1 rychlostní konstanta (l h^{-1}). [15]

K účelům biosorpčního procesu se častěji využívá rovnice pseudo druhého řádu (rovnice 4):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} - \frac{t}{q_e} \quad (4),$$

kde:

q_e je množství adsorbovaného sorbentu v rovnováze (mg g^{-1}),

q_t množství adsorbovaného sorbentu v daném čase t (mg g^{-1})

a k_2 rychlostní konstanta ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}$). [15]

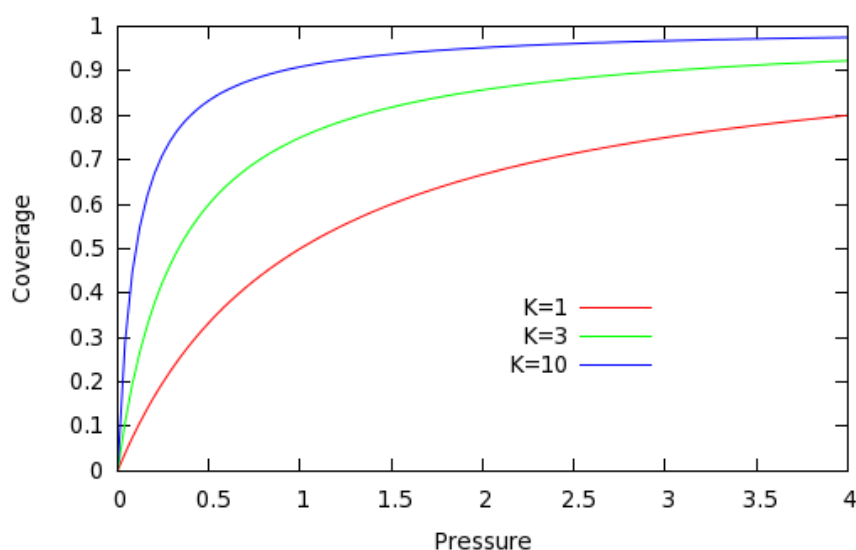
3.2 Adsorpční izotermy

Aby bylo možné důkladně prozkoumat adsorbenty, je nutné zvolit správný adsorpční rovnovážný vztah. Tato volba je nevyhnutelná pro získání parametrů adsorpce a chování adsorpčních systémů. Vztahy jsou schopny popsat interakci mezi kontaminantem a adsorpčními povrchy a z tohoto důvodu jsou velmi důležitou součástí ke stanovení optimalizace mechanismu sorpce, povrchových vlastností a dalších schopností adsorbentu. [16]

K popisu dat se využívají adsorpční izotermy, které popisují vazbu rovnovážného adsorbovaného množství na rovnovážném tlaku plynu při konstantní teplotě. Tyto vztahy blíže popisují Langmuirova a Freundlichova izoterma, které je znázorňují graficky či za použití analytických rovnic. [17]

3.2.1 Langmuirova izoterma

Jak je vidět na obrázku 1, jedná se o křivku zobrazující závislost výpočtu molekul kontaminantu adsorbovaných na povrchu pevné látky. V případě, že je teplota konstantní, je počet adsorbovaných molekul úměrný tlaku, přičemž adsorpce extrémně malého či velkého tlaku na něm nezávisí. Se vzrůstající teplotou adsorpce klesá. Tato izoterma popisuje proces chemisorpce. [18]



Obrázek 1: Změny Langmuirovy izotermy při různých hodnotách konstanty K
(rheneas.eng.buffalo.edu)

Langmuirova adsorpční izoterma popisuje sorpci jako chemický jev. Poprvé byla teoreticky popsána při adsorpci plynů na povrchu pevných látek. [14, 19, 20]

Nelineární Langmuirova izoterma (rovnice 5) se vypočte jako:

$$q = q_{max} \times \frac{b \times C_f}{1 + b \times C_f} \quad (5),$$

kde:

q_{max} je maximální adsorpce sorbované látky za daných podmínek [mg g^{-1}],

b je koeficient afinity mezi sorbentem a sorbovanou látkou,

C_f je koncentrace sorbátu v roztoku [mg l^{-1}]. [14, 19, 20]

Langmuirova izoterma se používá častěji, protože obsahuje dva užitečné a snadno představitelné parametry (q_{max} a b), které odrážejí dvě důležité charakteristiky sorpčního systému. [14, 19, 20]

Co se týká hodnoty b , s jejím nárůstem se rovněž zvyšuje afinita sorbátu na sorbent. Hodnotou q_{max} je možno vyjádřit počet vazebných míst. Z toho vyplývá, že q se rovná opravdovému počtu vazebných pozic, které jsou obsazeny, v případě, že v roztoku je ustavena rovnováha. [6]

Lineární forma Langmuirovy izotermy má tvar (rovnice 6):

$$\frac{C_f}{q} = \frac{1}{q_{max}} \times C_f + \frac{1}{q_{max} \times b} \quad (6),$$

kde je:

q množství kontaminantu sorbovaného v rovnováze [mg g^{-1}],

C_f rovnovážná koncentrace sorbátu v roztoku [mg l^{-1}],

q_{max} maximální hodnota adsorpce na jednotku hmotnosti sorbentu, která tvoří kompletní monovrstvu na povrchu,

b konstanta, která se vztahuje k afinitě vazebných míst [l mg^{-1}]. [21]

Tento tvar rovnice je užíván pro zjištění regresních údajů z křivky, s jejichž pomocí se vypočítají dílčí parametry pro jednotlivé modely izoterem. [6]

Pro posouzení průběhu adsorpce je možno použít charakteristiku Langmuirovy izotermy v základní formě a to za pomoci bezrozměrné konstanty R_L . Ta značí separační faktor a jeho výpočet je uveden jako (rovnice 7):

$$R_L = \frac{1}{1 + b \cdot C_i} (7),$$

kde:

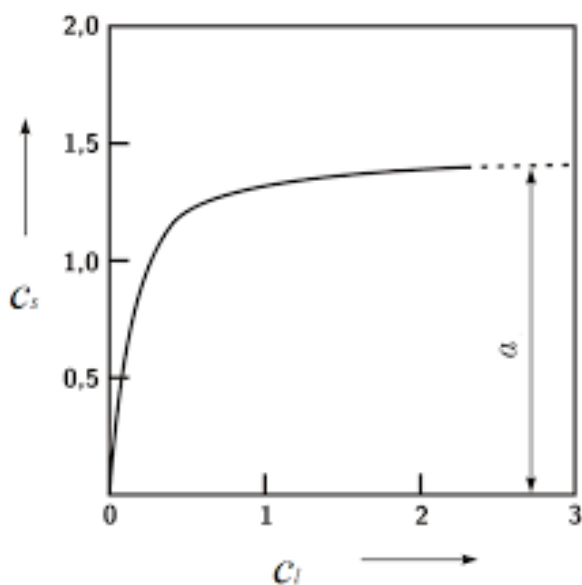
C_i je vstupní koncentrace adsorbátu (mg l^{-1})

b Langmuirova konstanta (l mg^{-1}). [16, 20]

Výsledek, kterého konstanta R_L dosáhne, značí, jaký bude mít izoterma průběh. V případě $R_L > 1$ je nepříznivá, $R_L = 1$ lineární, $R_L = 0$ inverzibilní a $R_L > 0$ a zároveň < 1 je příznivá adsorpce. [16, 20]

3.2.2 Freundlichova izoterma

Jde o empiricky odvozený vztah, jenž popisuje závislost míry adsorpce molekul na tuhý adsorbent, od teploty a tlaku jak je vidět na obrázku 2. Poměrně přesně kvantitativně popisuje adsorpci na energeticky heterogenní povrchy. [22]



Obrázek 2: Freundlichova izoterma (*encrypted-tbn0.gstatic.com*)

Nelineární Freundlichova adsorpční izoterma (rovnice 8) se vypočte se jako:

$$q = k \times C_f^{\frac{1}{n}} \quad (8),$$

kde je:

q adsorpční kapacita [mg g^{-1}],

C_f rovnovážná koncentrace sorbátu v roztoku [mg l^{-1}],

k a **n** jsou Freundlichovy konstanty. [23]

Konstanta **k**, resp. její hodnota, se snižuje s narůstající teplotou, hodnota konstanty **n** je vždy vyšší než jedna a s nárůstem teploty se snižuje a přibližuje se k jedničce. [23]

Jak už je zmíněno výše jedná se o empirickou rovnici. Neindikuje konečnou adsorpční kapacitu sorbentu a může být tedy pouze přiměřeně aplikován na rozsahy nízké až střední koncentrace. [14]

Ke zpracovávání experimentálních dat je spíše lepší využít lineární formu Freundlichovy izotermy (rovnice 9), která zní:

$$\ln(q) = \ln K + \frac{1}{n} \times \ln(C_f) \quad (9),$$

kde:

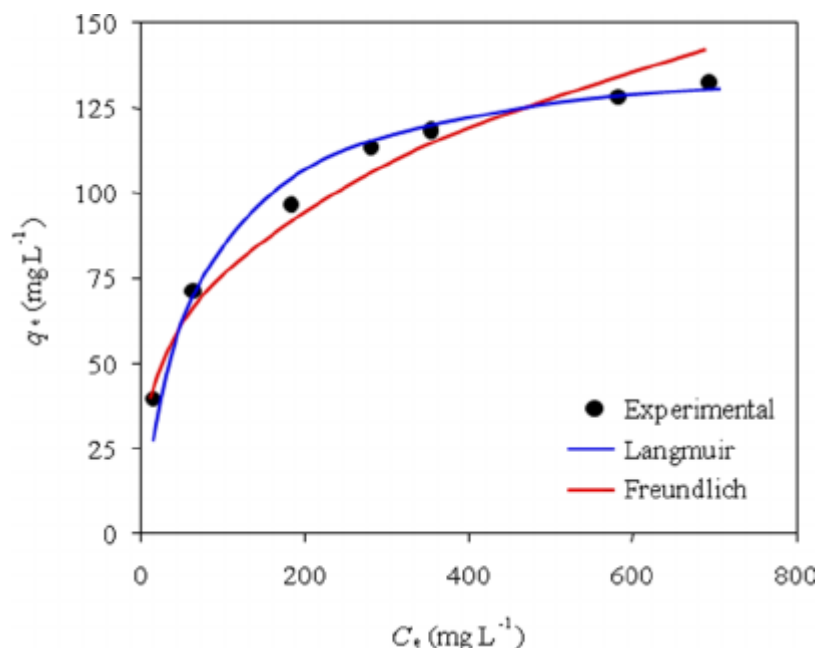
q adsorpční kapacita [mg g^{-1}],

K Freundlichova konstanta [$\text{mg}^{1-(1/n)} \text{l}^{1/n} \text{g}^{-1}$],

C_f rovnovážná koncentrace sorbátu v roztoku [mg l^{-1}],

n konstanta intenzity adsorpce. [16, 20, 21]

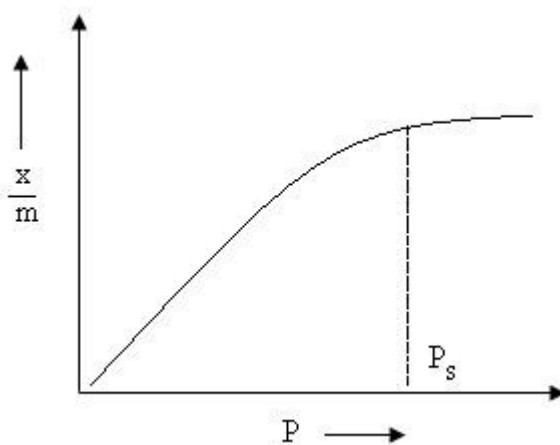
Na obrázku 3 je zřetelně vidět rozdíl mezi Langmuirovou a Freundlichovou adsorpční izotermou v nelineárním tvaru rovnice.



Obrázek 3: Porovnání nelineárních tvarů Langmuirovy a Freundlichovy izotermy (www.researchgate.net)

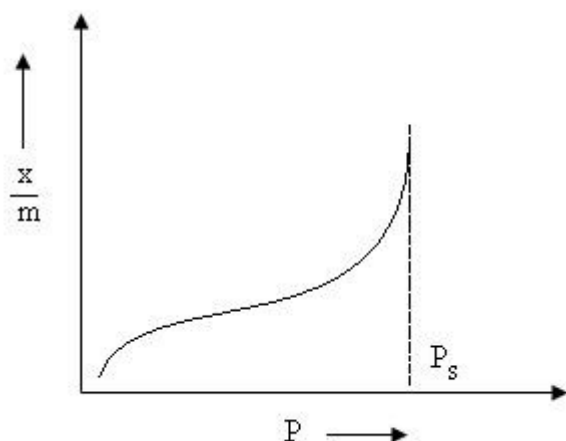
3.3 Typy adsorpčních izoterem

V této podkapitole bude popsáno pět různých typů adsorpčních izoterem a jejich vlastnosti.



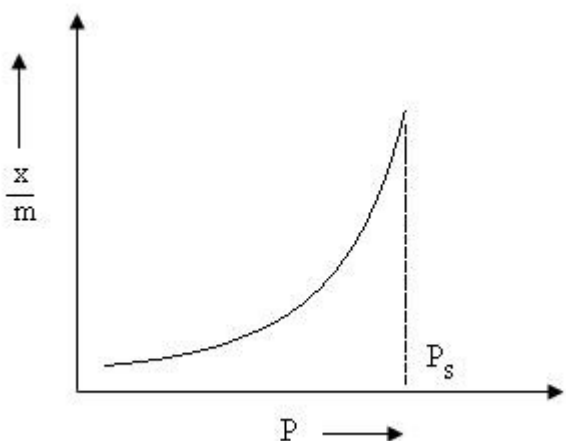
Obrázek 4: Typ izotermy č. 1 (www.chemistrylearning.com)

Typ č. 1 je zobrazen na obrázku 4 a znázorňuje adsorpci monovrstvy. Lze jej vysvětlit za pomoci Langmuirovy adsorpční izotermy. Příkladem typu izotermy č. 1 je adsorpce dusíku či vodíku na aktivní uhlí při teplotě blízké -1 800°C. [24]



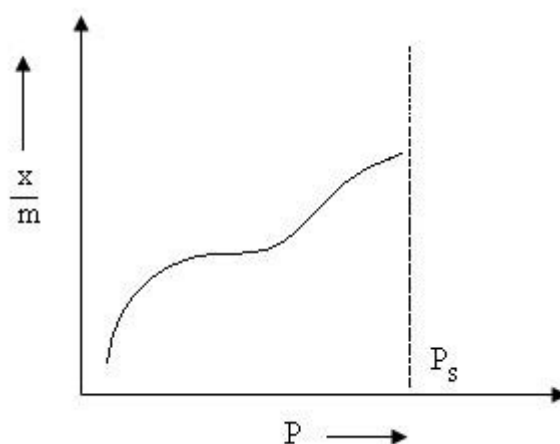
Obrázek 5: Typ izotermy č. 2 (www.chemistrylearning.com)

Typ izotermy č. 2 na obrázku 5 je adsorpční izoterma poukazující na velké odchylky od Langmuirova modelu adsorpce. Intermediární plochá oblast na izotermě odpovídá tvorbě monovrstvy. Příklady adsorpce typu izotermy č. 2 jsou dusík, adsorbující na železný katalyzátor při -1950°C a dusík, který adsorbuje při -1950°C na silikagel. [24]



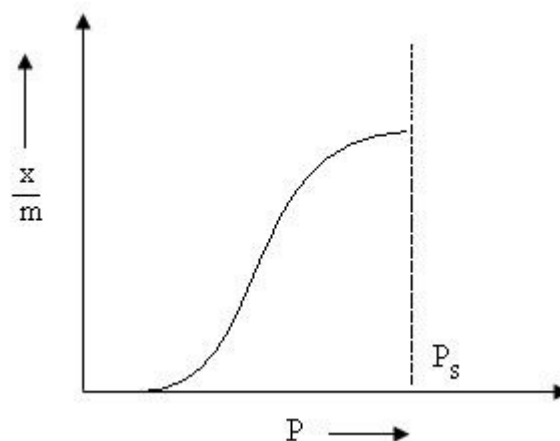
Obrázek 6: Typ izotermy č. 3 (www.chemistrylearning.com)

Typ izotermy č. 3 na obrázku 6 také ukazuje velké odchylky od Langmuirova modelu. Tento typ izotermy vysvětluje tvorbu souvrství. Neexistuje žádná plošší část křivky, což naznačuje, že tvorba monovrstvy chybí. Příklady využití typu izotermy č. 3 je adsorpce bromu nebo jódu při 790°C na silikagelu. [24]



Obrázek 7: Typ izotermy č. 4 (www.chemistrylearning.com)

V dolní oblasti tlaku je typ izotermy č. 4 na obrázku 7 velmi podobný typu izotermy č. 2. Tímto typem je vysvětlen vznik monovrstvy následován souvrstvím. Úroveň nasycení dosahuje při podtlaku nasycení par. To lze vysvětlit na základě možnosti kondenzace plynů v malých kapilárních pórech adsorbentu při podtlaku nasycených par (PS) plynu. Příklady typu izotermy č. 4 je adsorpce benzenu na oxid železitý a zároveň také benzenu na silikagel při teplotě 500°C. [24]



Obrázek 8: Typ izotermy č. 5 (www.chemistrylearning.com)

Vysvětlení typu izotermy č. 5, který je na obrázku 8, je podobné typu izotermy č. 4. Příkladem pro typ adsorpční izotermy č. 5 je adsorpce vody (respektive jejích par) při teplotě 1000 °C na aktivním uhlí. Typ izotermy č. 4 a 5 ukazuje jev kapilární kondenzace plynu. [24]

3.4 Biosorpce

Jedná se o fyzikálně-chemický děj a od klasické adsorpce se rozlišuje pouze sorbentem a to tedy z důvodu, že v tomto případě je biologického původu. Jedná se např. o šišky, pecky, kůru stromů či skořápky ořechů. [25]

Nejčastěji využívanými biosorbenty jsou:

- houby,
- bakterie,
- kvasinky,
- řasy,
- odpady z průmyslu a zemědělství,
- nerosty,
- a polysacharidové materiály.

Veškeré výše uvedené biosorbenty mají vlastnosti přizpůsobeny k vazbě iontů v rozlišném rozsahu. Někaké z nich jsou schopny vázat většinu iontů, další z nich se mohou specializovat jen na určitý druh iontu. [26]

Adsorpce probíhá na rozhraní tuhé fáze s kapalnou či plynnou, kdy se látka, jež je v roztoku rozpuštěná (adsorbát) váže na povrchu tuhé látky (adsorbent). V průběhu času dojde k ustavení rovnováhy sorbátu a k následnému nahromadění molekul na adsorbentu. Pokud dojde k průniku rozpuštěné látky do pevné látky, nazýváme tento proces absorpce. [25]

Biosorpce většinou obsahuje oba tyto procesy a tudíž se označuje pouze jako sorpce. Dochází zde také k opačnému procesu (desorpci), při němž se sorbát uvolňuje zpět do roztoku. [25]

V praxi je nutné při využití biosorpce zvolit vhodný biosorbent. Může se jednat o jakoukoli živou či odumřelou biomasu, přičemž za nejvýhodnější se považuje použití biosorbentu, který se v současnosti považuje za zátěž pro životní prostředí a tou je odpad např. ze zemědělství či potravinářství. Je to možnost využít jej místo jeho uložení na skládku a levné získání biosorbentu. [6, 27]

Biosorpce čítá množství výhod a těmi jsou zejména její vysoká účinnost, nízká finanční náročnost a také možnost regenerace biosorbentu, rozsáhlý výběr a dostupnost sorbentu. [6, 28]

Mimo jiné se biosorpce ukázala jako vhodný proces pro odstraňování kovů z vodních roztoků. Díky využití biologických materiálů k odstraňování znečišťujících látek nedochází ke vzniku metabolitů a není potřeba sledovat znečištění vody dalšími použitými látkami, které by se zde při použití jiných metod mohly vyskytovat. [6, 28]

Hlavním účelem biosorpce je odstranění kontaminantu z vodního roztoku. Jak již bylo zmíněno výše u biosorpce dochází k prostému zachycení iontů na povrchu biosorbentu. [29]

Dle toho kde dochází k vazbě kontaminantu na biosorbent, můžeme rozdělit mechanismus biosorpce. K navázání může dojít uvnitř buňky biosorbentu s následným průchodem přes buněčnou membránu nazývaným jako intracelulární akumulace, na povrchu buňky tedy adsorpcí nebo může dojít k extracelulární akumulaci neboli srážení. [29]

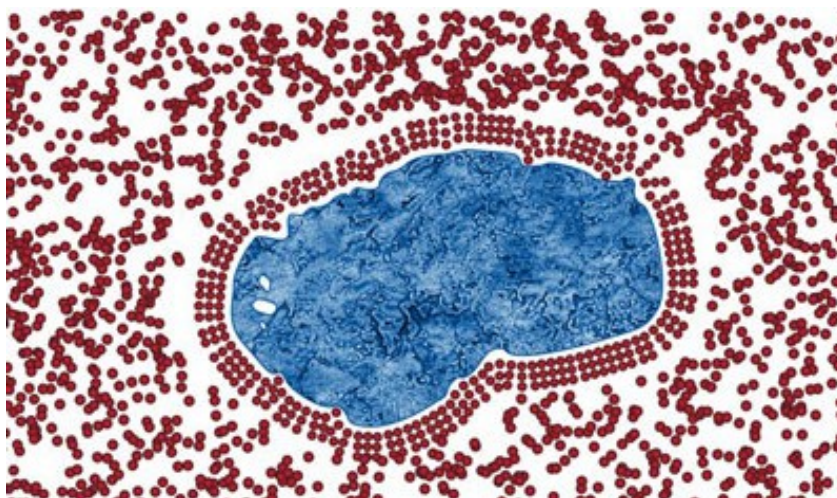
V případě srážení neboli precipitace se jedná o proces sloužící k rychlému odstranění kontaminantů z vodního roztoku. K tomuto jsou používány např. bakterie, jež jsou schopny redukovat sírany. Vytváří nerozpustné sulfidy Pb, Zn, Fe, Hg a další, který je možno dále odstranit za pomoci sedimentace či filtrace. K základním vazebným skupinám, které jsou pro biosorpci podstatné patří např. amidová, hydroxylová, fosfátová, karboxylová či sulfonová a pro lepší přehlednost jsou uvedeny v následující tabulce 2. [29]

Tabulka 2: Základní vazebné skupiny významné pro proces biosorpce (Volesky B., 2007)

Vazebná skupina	Disociační konstanta pK_a	Personova teorie kyselin a zásad	Atom možné vazby: ligand	Přítomnost v biomolekule
Amidová	-	Nezařazena	N	Aminokyseliny
Aminová	8-11	Nezařazena	N	Chitosan, aminokyseliny
Fosfátová	0,9-2,1 6,1-6,8	Tvrdá	O	Fosfolipid
Fosfodiesterová	1,5	Tvrdá	O	Teikoová kyselina, lipopolysacharidy
Hydroxylová	9,5-13	Tvrdá	O	Polysacharidy, kyselina močová, polysacharidy, aminokyseliny
Imidazolová	6,0	Měkká	N	Aminokyseliny
Iminová	11,6-12,6	Měkká	N	Aminokyseliny
Karbonylová	-	Tvrdá	O	Peptidové vazby
Karboxylová	1,7-4,7	Tvrdá	O	Aminokyseliny, kyselina močová
Sekundární aminová	13,0	Nezařazena	N	Chitosan, peptidoglykan, peptidové vazby
Sulfhydrylová	8,3-10,8	Měkká	S	Aminokyseliny
Sulfonová	1,3	Tvrdá	O	Sulfátované polysacharidy
Thioetherová	-	Měkká	S	Aminokyseliny

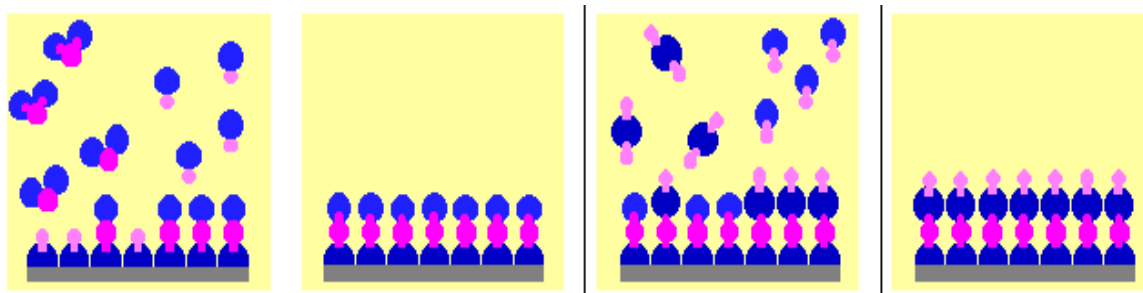
Adsorpce na povrch biosorbentu se dělí na adsorpci fyzikální, chemisorpci a iontovou výměnu. [29]

Fyzikální adsorpce váže molekuly k povrchu biosorbentu za použití van der Waalových sil. Jedná se o téměř okamžitý proces. Její průběh je zaznamenáván na celém povrchu biosorbentu. Teplota pro adsorpci je zde poměrně nízká a dosahuje hodnot kondenzačních tepel, jež jsou uvedeny v desítkách kJ. Při adsorpci se na sebe molekuly váží v několika vrstvách a v případě porézního adsorbentu může při kritické teplotě dojít k zaplnění těchto pórů. Jedná se o téměř okamžitý proces. [30]



Obrázek 9: Fyzikální adsorpce (www.nanowerk.com)

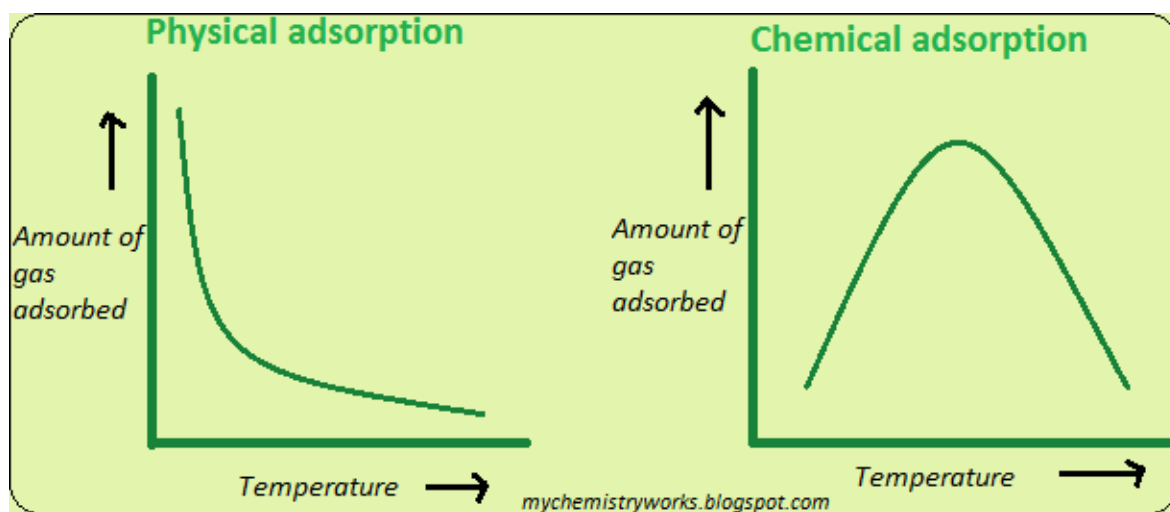
Chemisorpce je adsorpce, během které dochází na povrchu adsorbentu mezi molekulami adsorbátu ke vzniku chemické vazby. Tyto vazby mohou vznikat pouze mezi danými molekulami, jedná se o velmi specifický proces. Chemisorpce může často vznikat na povrchu s vyšší energií a to z důvodu, že k vytvoření chemické vazby je potřeba aktivační energie. V porovnání s fyzikální adsorpcí je chemisorpce schopna adsorbovat pouze jednu vrstvu molekul. V případě, že by došlo k adsorpci dalších vrstev, vázány jsou na adsorbent pouze fyzikálními silami. Tepla potřebná pro chemisorpci jsou zhruba stejná jako reakční tepla a to tedy desítky až stovky kJ. Zejména za nízkých teplot se jedná o pomalý proces. [31]



Obrázek 10: Chemická adsorpce (www.indiana.edu)

Na obrázku 11 je uvedeno porovnání křivky fyzikální a chemické adsorpce při závislosti plynu na teplotě. Pro účely této práce však využíváme kov, kdy závislost na teplotě je stejná jako u plynu. Snadno zkapalnitelné kovy jsou adsorbovány lehce. Důvodem jsou inter-molekulární síly, které se podílejí na adsorpci. To platí pouze pro fyzikální adsorpci. Chemická adsorpce se vyskytuje pouze v případě, že kov může tvořit chemickou vazbu s pevnou látkou. [32]

Adsorpce je exotermní proces, proto se v souladu s Le Chatelierovým principem v případě fyzikální adsorpce velikost adsorpce zvyšuje s poklesem teploty. Naopak u chemické adsorpce se adsorpce zvyšuje s nárůstem teploty. [32]

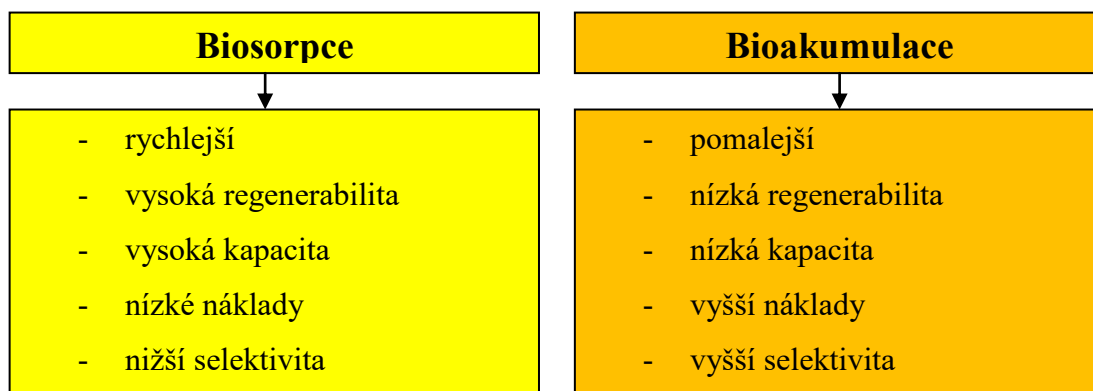


Obrázek 11: Porovnání Fyzikální a chemické adsorpce (www.chemistryworks.net)

Při **iontové výměně** dochází k zachycování iontů vzniklých při disociaci elektrolytu ve vodním roztoku na adsorbentu různými způsoby. Je zde možnost zachycení pouze jednoho iontu a na povrchu adsorbentu je tvořen elektrický náboj či zde dochází zároveň s adsorpcí k dalšímu ději, jež způsobí, že se náboj adsorbentu nezmění. [33]

Forma, při níž ke změně dojde, se nazývá prostá iontová výměna. Proces, při kterém ke změně nedojde je adsorpce výměnná a hydrolytická. [33]

Mimo biosorpci existuje také proces zvaný bioakumulace. Při něm jsou důležité aktivní metabolické procesy zahrnující živé buňky. Jde tedy o akumulaci kontaminantů v živé biomase, na rozdíl od biosorpce, kdy jsou kontaminanty ukládány v neživé biomase. Rozdíl mezi těmito dvěma procesy je rovněž v kinetice a energii nutné pro aktivaci, kdy je bioakumulace pomalým procesem, který závisí na buněčném metabolismu. Pro srovnání těchto dvou procesů je uvedeno následující schéma (obrázek 12). [34]



Obrázek 12: Schéma pro porovnání procesu biosorpce a bioakumulace (převzato a upraveno – YungLoet. al. 2014)

3.5 Faktory ovlivňující sorpci

Sorpce a její proces může být ovlivněna celou škálou faktorů. Některé z nich průběh navázání iontů na biosorbent urychlují, některé naopak zpomalují. Mimo jiné je taky nutno se rozhodnout jaký typ biomasy bude pro sorpci využit, zda biomasa mrtvá či živá, kdy využití mrtvé biomasy je výhodnější z důvodu žádné potřeby dodávat živiny a toho, že její využití je efektivnější pro odstraňování organických znečišťujících látek. [16]

Faktory, jež průběh sorpce mohou ovlivnit, jsou:

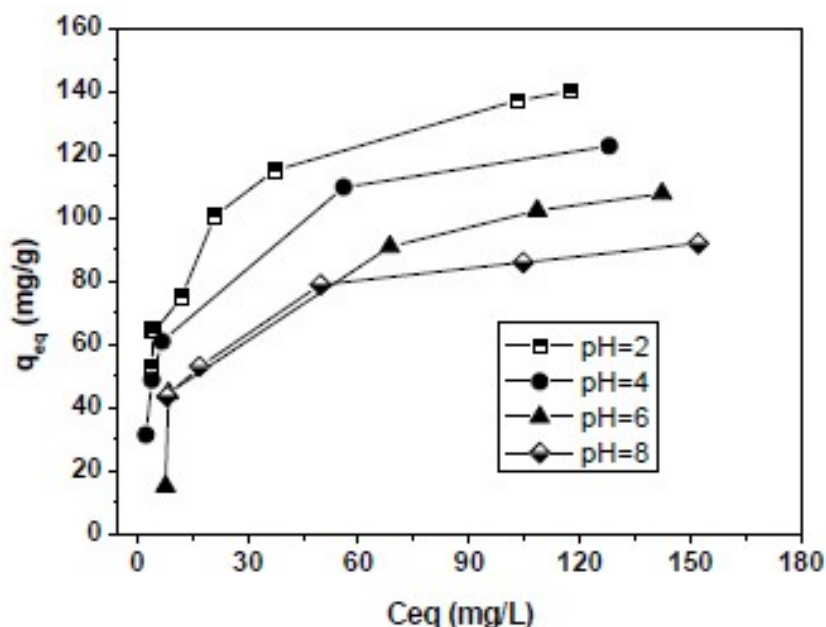
- hodnota pH,
- teplota,
- další ionty,
- druh biosorbentu,
- a koncentrace kontaminantu. [4]

Hodnota pH

Jedním ze základních parametrů pro biosorpci je hodnota pH. V závislosti na něm působí aktivita charakteristických skupin na povrchu biosorbentu, která je schopna zvýšit či snížit návaznost iontů. Dochází také k ovlivnění srážení a kompetitivnosti iontů. [35]

V případě, že je hodnota pH vysoká a prostředí je tedy zásadité, dochází zejména k vazbám kationtů. Naopak sorpce aniontů se odehrává při nízkých hodnotách pH, tedy v prostředí kyselém. Je to tedy hodnota pH 1,0-5,0 u sorpce aniontů a vyšší než 5,0 pro kationty. Tuto skutečnost ovlivňují charakteristické skupiny na povrchu buněčné stěny biosorbentu. [4, 36]

Výsledky sorpce jsou rozdílné v závislosti na hodnotě pH (obrázek 13).



Obrázek 13: Závislost na hodnotě pH (www.scielo.br)

Část vazebných míst povrchu buněk biosorbentu může být v kyselém prostředí zaplněna protony, což má za následek nezpřístupnění možnosti vazby pro ionty kladně nabitě. Naopak v zásaditém prostředí nastává situace opačná, která se využívá zejména k desorpci, čímž jsou získávány ionty kovů. Pro adsorpci síranů na modifikovaném povrchu oxidu hliníku je nejvýhodnější hodnotou pH 5,0. [4, 36]

Teplota

Ačkoli teplota není tak podstatným faktorem jako hodnota pH, má zde své opodstatnění. V laboratořích byla zkoumána ideální teplota, která zapříčiní rovnovážný stav a dojde tedy k úplné saturaci biosorbentu kovovými ionty, barvivy, atd. Může mít vliv zejména na stabilitu kovů v kontaminované vodě a v případě zvýšené povrchové aktivity sorbatu dojde k jejímu nárůstu. [4]

Celkově je však teplota schopna sorpci ovlivnit zejména zvýšenou povrchovou aktivitou a také kinetickou energií látky, kontaminující vodní prostředí. V případě, že by došlo k jejímu vysokému nárůstu, mohlo by dojít ke komplikacím v procesu biosorpce a porušit tak nenávratným způsobem strukturu biosorbentu. [4, 16]

Například ve studii, v níž byla pro sorpci síranů využita rýžová sláma modifikovaná kvartérní amoniovou solí, byly zkoumány hodnoty teplot v rozmezí 291-298 K. Při dalším zvyšování teploty, kdy se hodnoty pohybovaly v rozmezí 308-318 K, sorpce síranů ještě narůstala. [4, 7]

Do teploty spadají rovněž termodynamické veličiny, které jsou schopny popsat závislost biosorpce na teplotě. K těmto účelům se využívají Gibbsova volná energie ΔG^0 , entalpie ΔH^0 a entropie ΔS^0 . [37]

Za pomoci Gibbsovy energie, resp. její změny, je možno zjistit zda biosorpce probíhá spontánně. V případě, že hodnoty jsou záporného charakteru, jedná se o proces, který spontánně probíhá a je energeticky výhodný. [37]

Výpočet Gibbsovy energie je následující (rovnice 20):

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (20),$$

kde:

R je univerzální plynová konstanta (8,314 J mol⁻¹ K⁻¹),

T termodynamická teplota (K),

K rovnovážná konstanta za absolutní teploty *T*, která se počítá použitím vztahu (rovnice 21):

$$K = \left(\frac{q}{c_f} \right) \quad (21),$$

kde:

q je sorpční kapacita (mg g^{-1})

C_f konečná koncentrace adsorbátu (mg l^{-1}). [37]

Pro změnu entalpie ΔH_0 platí vztah (rovnice 22), který udává, zda se jedná o exotermní či endotermní reakci. Hodnoty kladného charakteru značí endotermní reakci. [37]

$$\Delta H_0 = \left[\frac{RT_1 T_2}{T_1 - T_2} \right] \ln \left(\frac{K_2}{K_1} \right) \quad (22),$$

kde:

K_1 a K_2 jsou rovnovážné konstanty za absolutních teplot T_1 a T_2 (K).

Změnou entropie ΔS_0 je dáno o jaký druh sorpce se jedná (chemisorpce, fyzikální adsorpce). Výpočet tohoto vztahu je uveden jako (rovnice 23):

$$\Delta S_0 = \frac{\Delta H_0 - \Delta G_0}{T} \quad (23). \quad [37]$$

Další ionty

Pokud by došlo k výskytu dalších iontů ve vodním roztoku během její úpravy, mohlo by to mít za následek vznik komplikací. Účinky aniontů na sorpční kapacitu jsou závislé na tom, jaká látka bude sorbována, jaké povahy je biosorbent a zda se ve vodním roztoku vyskytují i další kovy. [38]

Míra inhibice daného iontu při adsorpci závisí na síle, jakou se jednotlivé ionty váží na povrch adsorbentu. Pokud by se zde tedy další ionty vyskytovaly, ve vodním roztoku bude uplatněna kompetitivní adsorpce iontů. [35, 39]

Druh biosorbentu

Pro řádný průběh sorpce je důležité vybrat vhodný biosorbent, u kterého bude známa struktura buněčné stěny. Klíčovými faktory zde jsou tedy:

- druh biosorbentu,
- skladba jeho stavební stěny,
- a výskyt charakteristických skupin na povrchu buněčné stěny. [4]

U hub se jedná o chitin a dle provedených výzkumů bylo zjištěno, že chitin, který byl získán ze schránek koryšů, byl použit k úspěšnému odstranění síranových iontů z důlní odpadní vody. [4]

Koncentrace síranů

Při nižším výskytu síranových iontů ve vodním roztoku bude proces zaplnění vazebných míst trvat déle než v případě koncentrace vyšší. V publikaci, která se však zabývá adsorpcí síranů na modifikovaném povrchu oxidu hliníku, však byl uveden pravý opak. Když koncentrace síranu nabývala vyšších hodnot, a to 50-250 mg l⁻¹, docházelo k útlumu sorpce. Nejvyšší efektivita bylo dosaženo při nejnižší použité koncentraci síranů a to tedy 50 mg l⁻¹, kdy došlo k zaplnění cca 90% vazebných míst. [6, 40]

4 BIOSORBENT – PODZEMNICE OLEJNÁ

Co se týká botanické části, podzemnice olejná (*Arachis hypogaea* Lin. – obrázek 14) je jednoletá rostlina dosahující výšky jejích plazivých stonků 30-80 cm. Má sudozpeřené listy, které jsou 8-12 cm dlouhé a axilární květy žluté barvy. Lusky dozrávají pod zemí, jsou podlouhlého tvaru, kožovité, mřížkované, 1-5 cm dlouhé a obsahují až 3 semena, která jsou hladká a oválná. [41]



Obrázek 14: Podzemnice olejná (www.guh.cz)

Podzemnice se pěstuje v mnoha částech Filipín zejména pro její jedlá semena. Má vysoký obsah bílkovin a tuku se značným množstvím sacharidů, vápníku a železa. Ze semen se získává arašídový olej. Ten obsahuje glyceridy palmitové, olejové, stearové, linolové, lignocerové a arachidonovou kyselinu. [41]

Byly z ní izolovány tři alkaloidy: betain, cholin, a arachine které mohou být příčinou otravy u zvířat. Fytochemická studie objevila isoflavonoid, 1-penten-3-ol a geraniol. Také byly v podzemnici objeveny 3,9-dihydroxy-4 a 8-dimethoxycoumestan.

Studium různých extraktů kůr a slupek poskytlo bioaktivní sloučeniny, jako jsou trísloviny, saponiny, flavonoidy, alkaloidy, glykosidy, beta cyanin, kumarinů, chinony a steroidy. [41]

Studium oleje ze semen šesti odrůd přinesly různé složení mastných kyselin jako je kaprinová, laurová, myristová, palmitová, palmitolejová, stearová, olejová, linolová,

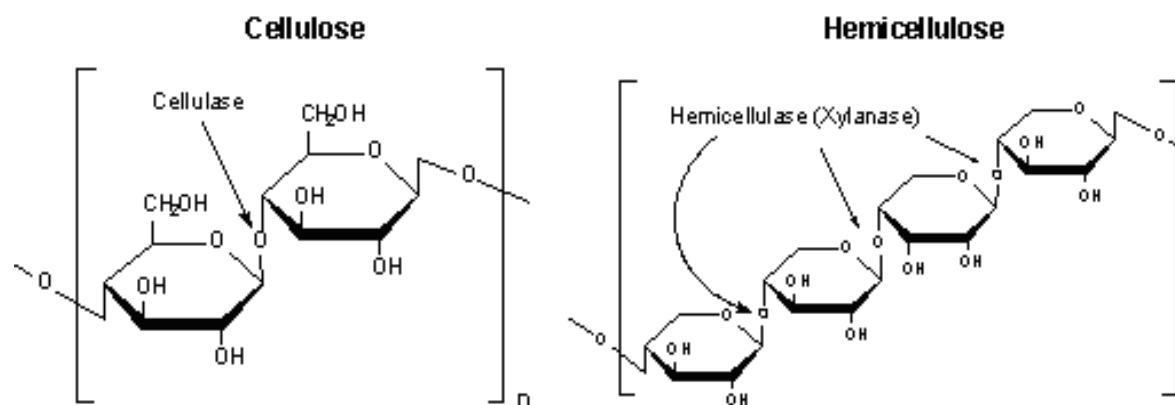
linolenová, arachidová, behenová, lignocerová. Hlavní mastné kyseliny byly olejová (41,67-44,20%) a linolová (19,58-20,89%). [41]

Byly provedeny také studie dokazující účinnost arašídových slupek jako nízkonákladového biosorbentu pro odstranění Cr^{VI} procesem biosorpce z vodního roztoku. Termodynamické studie ukázaly, že proces biosorpce je spontánní, endotermický a naznačuje možnost použití arašídových slupek při využití jako adsorbentu, pro průmyslové čištění odpadní vody. [41]

Slupka podzemnice olejné obsahuje spektrum materiálu celulosového spektra. Jeho základní složkou je tedy celulóza a dále hemicelulóza a lignin. K hlavním charakteristickým skupinám se řadí hydroxylová skupina (-OH) a karboxylová skupina (-COOH). [42]

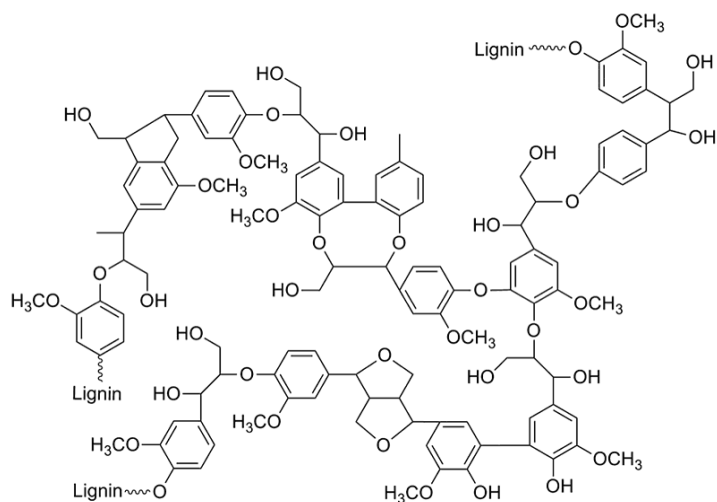
Celulóza je polysacharidem, který se skládá z β -glukózy. Dílčí glukosové jednotky jsou tvořeny řetězcí, jež nejsou ve vodě rozpustné. Je základní stavební látkou pro buněčné stěny rostlin a rovněž je za jejího spolupůsobení vystavěny i druhé buněčné stěny. Jedná se o polymer, který je nejznámější a nejrozšířenější na Zemi a za rok jeho výroba v tunách činí $1,5 \cdot 10^9$. [43]

Hemicelulóza je druh polysacharidu, který je od celulósy odlišný svou menší relativní molekulovou hmotností a jinou stavbou svého řetězce. Tím, kdo se účastní stavby polysacharidového řetězce, je glukosa a jiné monosacharidy, jako jsou např. hexosa, pentosa, uronová kyselina a další. [44]



Obrázek 15: Vzorec celulósy a hemicelulósy (is.muni.cz)

Lignin je makromolekulární směs vyskytující se ve dřevě. Hned po celulóse je nejvíce zastoupeným polymerem vyskytujícím se v buněčných stěnách rostlin. Tento polymer je obohacen o aromatické kruhy benzenu, jimiž rostlinné buněčné stěny chrání. Je jedním z hlavních produktů spadajících do kategorie odpadů, který vzniká během zpracovávání dřeva na celulosu a papír. [45]



Obrázek 16: Vzorec ligninu (*chem.cmu.edu*)

5 SÍRANY

Síra se vyskytuje ve vodě buď v organické či anorganické formě. Sloučeniny anorganického původu jsou zejména sulfan a sulfidy, elementární síta, thiokyanatany, siřičitany, sírany a thiosírany. Nejvýznamnějšími jsou ale sírany a sulfidy. Thiokyanatany, siřičitany a thiosírany ve vodě nejsou stabilní. Pouze při jistých podmínkách lze ve vodním roztoku určit obsah sulfanů, sulfidů, síranů a elementární síry. Ze sloučenin organických se zde řadí sulfosloučeniny, vybrané bílkoviny a thioly. [46]

Pro účely této práce byly jako sledovaná látka vybrány právě sírany. Spolu s chloridy a hydrogenuhličitanů se řadí k hlavním aniontům přírodních vod. Sírany v povrchové a podzemní vodě dosahují koncentrace od desítek po stovky mg l^{-1} a hlavně minerální vody jsou na sírany neobyčejně bohaté. Koncentrace zde může dosahovat až tisíců mg l^{-1} . [46]

Pro jejich stanovení se využívá metod:

- chromatografie iontů,
- odměrná analýza,
- a gravimetrie. [46]

Už ne tak často jsou využívány metody polarografické, nefelometrické či spektrofotometrické. [46]

Sírany se mohou vyskytovat buďto v minerálech či jako sloučeniny. Co se týká minerálů, jedná se o látky vznikající odpařením silně slaných vod, ale mnoho z nich vzniklo oxidací sulfidů. Řadí se zde například sádrovec, anhydrit a další. Sírany s vyšším obsahem draslíku jsou používány k výrobě draselných hnojiv, čímž se poté dostávají do půdy. [47]

Minerály, v nichž se sírany vyskytují, jsou např.:

- sádrovec,
- anhydrit,
- baryt,
- a chalkantit. [47]

Ve sloučeninách se sírany vyskytují v nejrůznějších formách. Z rozpuštěných forem se jedná hlavně o síran SO_4^{2-} . Vody, kde jsou sírany ve velkém množství, mohou obsahovat iontové asociáty (sulfanokomplexy), jež podstatně ovlivňují rozpustnost síranu vápenatého, vápenato-uhličitanovou rovnováhu čímž i stabilitu vody, její agresivitu atd. Vznik sulfanokomplexů může vysvětlovat nesoulady během hodnocení rozpustnosti málo rozpustných síranů ve vodě. [35]

Větší množství síranů ve vodě může zapříčinit rozpouštění CaSO_4 (anhydridu), nebo oxidací sulfidů. Oxidace sulfidů je typická zejména pro důlní vody z okolí těžby uhlí, která obsahuje rozptýlené množství pyritu a markazitu, ale také z těžby dalších sulfidických rud. [35]

V důlní vodě vznikají následkem těžby surovin, vody s vysokým obsahem síranů, železa a dalších kovů se nazývá kyselá důlní voda. Kontaminují podzemní vodu a vodní toky, devastují okolí, tj. způsobují poškození a úhyn vegetace, degradaci půdy, ale také iniciují rozklad dalších minerálů, které mohou být zdrojem toxických prvků. Koncentrace síranů ve vodách se nejčastěji vyjadřuje v mg v 1 l vody. [35]

6 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

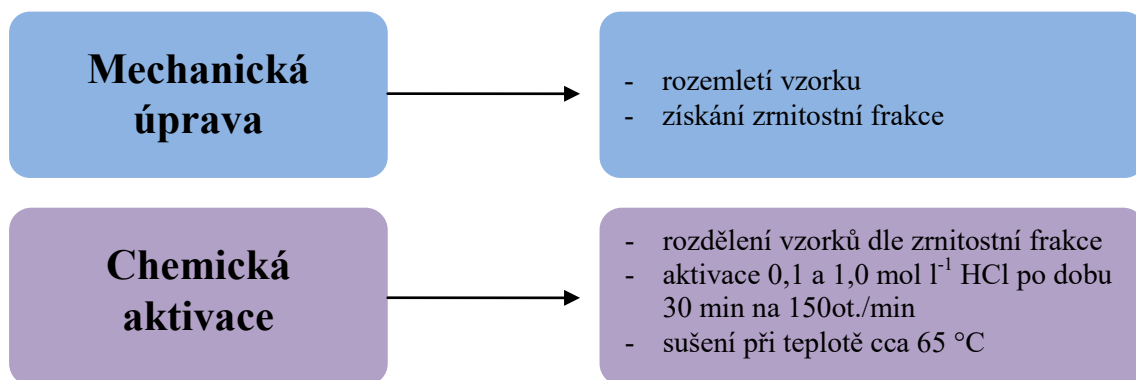
V této části diplomové práce je uvedena metodika a zhodnocení získaných údajů za pomoci laboratorních podmínek, kde byly zjišťovány optimální podmínky k odstranění síranů z modelového roztoku za pomoci rozdrčeného odpadu z arašídů, tedy arašídových skořápek, na něž byly v průběhu experimentu sorbovány.

6.1 Metodika mechanické úpravy vzorku

Základem pro provedení experimentu bylo využití biosorbentu ve správné zrnitostní frakci. Jako sorbent byly vybrány skořápky podzemnice olejné. Vzorek byl v elektrickém mlýnku typu IKA A 11 basic rozdrčen na menší části. Následně za pomoci sít Retsch (Německo) byl vzorek síťován na různé zrnitostní frakce. Frakcemi, které nás při tomto experimentu zajímaly, byly velikost $<0,5$ mm a $0,5-1$ mm. Tento proces byl nutný k získání co největšího měrného povrchu.

6.2 Metodika chemické úpravy vzorku

Obě zrnitostní frakce získané mechanickou úpravou vzorku byly pro lepší účinnost chemicky aktivovány. Nejprve byly vzorky dle zrnitostní frakce rozděleny na 3 části jak u frakce $<0,5$ mm, tak frakce $0,5-1$ mm. Jako aktivační činidlo byla použita HCl. Na každý gram sorbentu bylo využito 20 ml aktivačního roztoku. První část vzorků každé frakce byla aktivována $1,0 \text{ mol l}^{-1} \text{ HCl}$, druhá část $0,1 \text{ mol l}^{-1} \text{ HCl}$ a třetí zůstala neaktivovaná. Aktivace probíhala po dobu 30 min za použití laboratorní třepačky IKA KS 4000i control (Německo) při 150 ot min^{-1} . Následně byly vzorky zfiltrvány a vysušeny za pomoci sušárny cca při teplotě 65°C po dobu 24 hod. Váha vysušeného sorbentu je v dalších krocích důležitým parametrem pro určení adsorpční kapacity.



Obrázek 17: Schéma přípravy vzorků

Byly připraveny vzorky zrnitostní frakce $<0,5$ mm aktivované v $1,0 \text{ mol l}^{-1} \text{ HCl}$, $0,1 \text{ mol l}^{-1} \text{ HCl}$ a neaktivovaný sorbent. Stejně tak pro zrnitostní frakci $0,5-1 \text{ mm}$ $1,0 \text{ mol l}^{-1}$, $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ a neaktivovaný.



Obrázek 18: Zleva sorbent zrnitostní frakce $0,5-1 \text{ mm}$ a $<0,5 \text{ mm}$ aktivovaný $1,0 \text{ mol l}^{-1} \text{ HCl}$, dále sorbent zrnitostní frakce $0,5-1 \text{ mm}$ a $<0,5 \text{ mm}$ aktivovaný $0,1 \text{ mol l}^{-1} \text{ HCl}$ a neaktivovaný sorbent zrnitostní frakce $0,5-1 \text{ mm}$ a $<0,5 \text{ mm}$

6.3 Metodika kinetiky adsorpce

Pro určení nejvhodnějšího času expozice a času k ustavení rovnováhy se využívá kinetiky adsorpce.

K získání potřebných údajů byly využity mechanicky a chemicky upravené vzorky sorbentu, jež byly odvažovány do plastových vzorkovnic. Hmotnost každého vzorku činila $1,000 \pm 0,002 \text{ g}$. Přesná hodnota každého vzorku byla zaznamenávána do záznamového archu.

Ta byla následně využita k výpočtu adsorpční kapacity q a to za pomoci rovnice 2 (viz kapitola 3 - Sorpce):

$$q = V \times \frac{C_i - C_f}{S} (2),$$

kde:

V je objem kovu v roztoku, který přišel do styku se sorbentem,

C_i a C_f jsou počáteční a rovnovážné koncentrace síranů v roztoku [mg l^{-1}],

S množství přidaného sorbentu na sušinu. [14]

Vzorkovnice s $1,000 \pm 0,002 \text{ g}$ sorbentu byla vždy doplněna 50 ml modelového roztoku s adsorbátem, jehož přesná koncentrace se stanovila spektrofotometrickým

stanovením. Z důvodu, že adsorpce probíhá nejrychleji na začátku procesu sorpce, byly zvoleny časové intervaly 10, 20, 30, 40, 50, 60, 120, 180 a 360 min. Míchání v laboratorní třepačce IKA KS 4000i control (Německo) probíhalo při 150 ot min^{-1} .

Vzorky, u nichž bylo míchání ukončeno, byly filtrovány (obrázek 19) přes filtrační papír s hustotou 84 g m^{-2} do plastových vzorkovnic. Ihned po filtraci bylo provedeno spektrofotometrické měření (spektrofotometrem DR 2800 - HACH) zbytkové koncentrace síranů v roztoku.



Obrázek 19: Filtrace vzorků

6.4 Metodika zkoumání optimální hodnoty pH

Jak již bylo zmíněno, **hodnota pH** je jednou z důležitých hodnot pro správný průběh biosorpce a ze všech parametrů je právě tou nejdůležitější. Pro odstranění síranů ze vzorového roztoku je dle nastudované literatury nejvhodnější hodnota pH 2,2-8,0. Aby bylo možno hodnotu pH udržet, bylo využito pufrů a to v hodnotách 4,0, 5,0, 6,0 a 7,0.

Pro zjištění optimální hodnoty pH bylo opět do plastových vzorkovnic navážen $1,000 \pm 0,002 \text{ g}$ sorbentu a k možnému udržení hodnoty pH byl připraven pufr. K přípravě modelového roztoku byl tedy použit místo destilované vody pufr. Vzorky byly na 20 min vloženy do laboratorní třepačky typu IKA KS 4000i control (Německo), kde byly promíchávány při 150 ot min^{-1} . Následně byly vzorky zfiltrány a zbytková koncentrace síranů měřena spektrofotometrem DR 2800 - HACH.

6.5 Metodika studia rovnováhy adsorpce

Pro účely získání informací o procesu adsorpce bylo provedeno studium její rovnováhy. Využito bylo podmínek, získaných v předešlých bodech a to mechanická a chemická úprava sorbentu, kinetika sorpce a vliv hodnoty pH.

K modelování adsorpčních izoterem bylo potřeba využít vzorové roztoky s různou koncentrací síranů a to 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 a 1000 mg l⁻¹. Všechny tyto roztoky byly připraveny tak, aby byly dodrženy nejlepší podmínky, které byly zjištěny v průběhu experimentu (tedy pH, rychlost otáček při míchání či kontaktní doba).



Obrázek 20: Příprava vzorků a potřebných roztoků

Modely, které byly využity pro popis izoterem, jsou Langmuirova a Freundlichova adsorpční izoterma. Jejich lineární forma byla důležitá pro zjištění hodnot konstant a nelineární forma k tomu, aby byla zjištěna shoda či neshoda teoretických dat a experimentálních. Následující schéma (obrázek 21) uvádí lineární a nelineární formy obou izoterem.

Izoterma	Lineární tvar	Nelineární tvar
Langmuirova	$\frac{C_f}{q} = \frac{1}{q_{max}} \cdot C_f + \frac{1}{q_{max} \times b}$	$q = q_{max} \times \frac{b \times C_f}{1 + b \times C_f}$
Freundlichova	$\ln(q) = \ln K + \frac{1}{n} \times \ln(C_f)$	$q = k \times C_f^{\frac{1}{n}}$

Obrázek 21: Schéma lineárních a nelineárních forem Langmuirovy a Freundlichovy izotermy

6.6 Metodika stanovení síranů

K vytvoření modelového roztoku byl využit roztok síranu o koncentraci 100 mg l^{-1} . Příprava byla provedena za použití metody EPA 375.4. Tato metoda je využitelná pro pitnou a povrchovou vodu, případně odpadní vody z domácností a průmyslu. Užívá se k stanovení všech rozsahu koncentrací sulfátů, ale aby bylo možno získat měření spolehlivá, používají se koncentrace max. $40 \text{ mg l}^{-1} \text{SO}_4$. Naopak nejnižší limit, který je možno stanovit je cca $1 \text{ mg l}^{-1} \text{SO}_4$.

Pro získání modelového roztoku bylo potřeba přesně navážít $0,17426 \text{ g K}_2\text{SO}_4$. Ten byl přidán do odměrné baňky o objemu 1 l a následně doplněn po rysku destilovanou vodou. Přesná vstupní koncentrace byla ověřena spektrofotometrem.

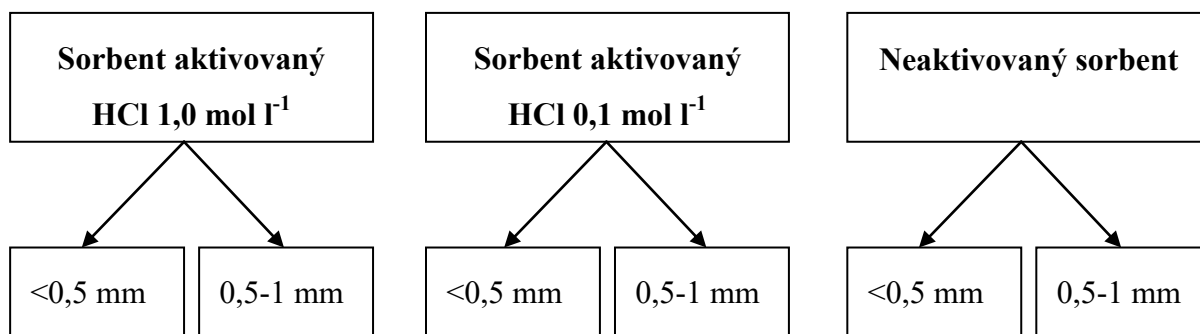
K následnému zkoumání obsahu síranu bylo využito 1 ml vzorku a 5 ml klimatizačního činidla, které byly následně doplněny v odměrné baňce na 100 ml destilovanou vodou. Byly rovněž přidány 2 lžičky chloridu barnatého a vše promícháno před umístěním do třepačky IKA KS 4000i control (Německo). Tam byl vzorek poté promícháván 4 minuty a následně spektrofotometricky analyzován (spektrofotometrem DR 2800 - HACH).

7 VÝSLEDKY A DISKUZE

Tato kapitola se zabývá vyhodnocením výsledků získaných v průběhu experimentu. Vyhodnoceny byly nejvhodnější podmínky, za kterých je schopna adsorpce síranu na skořápky podzemnice olejné probíhat. Nejdůležitější parametry byly pro přehlednost zpracovány do grafů uvedených v následující části.

Kinetika adsorpce

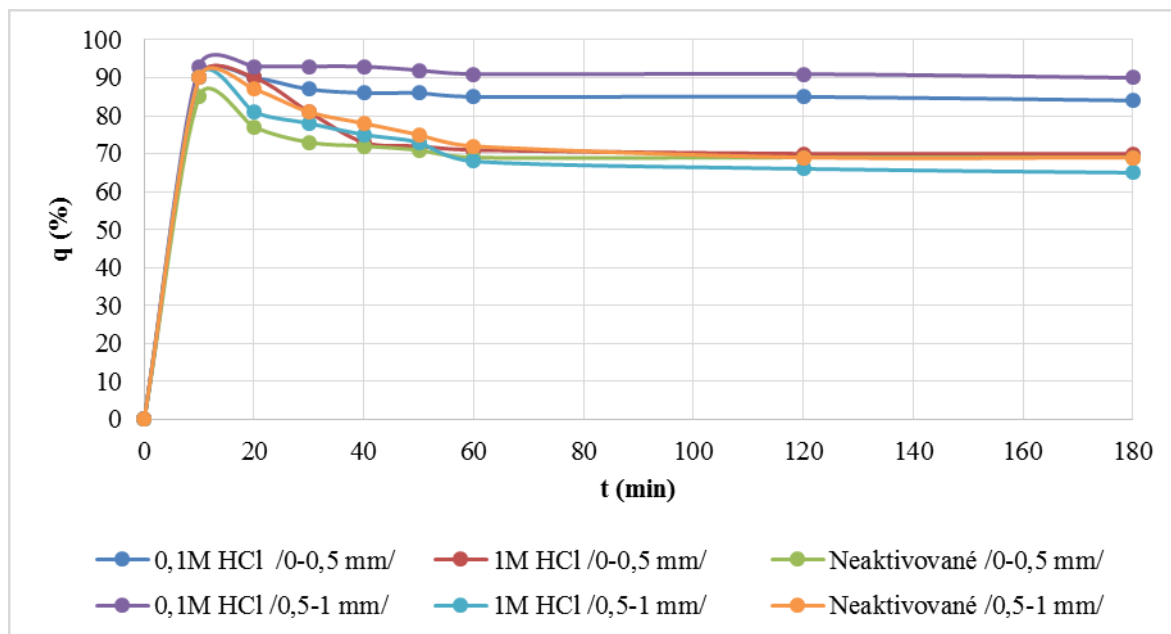
Pro studium adsorpce síranů na povrch podzemnice olejné bylo stěžejním bodem stanovení času, za který dosáhl sorbent nejlepší adsorpce kontaminantu a zároveň nejvhodnější koncentraci aktivačního činidla a zrnitosti sorbentu. Jak již bylo zmíněno, pro účely této studie byly využity různé zrnitostní frakce a koncentrace HCl, které jsou uvedeny na následujícím schématu (obrázek 22).



Obrázek 22: Schéma koncentrací aktivačního činidla a zrnitostních frakcí

Po provedení experimentu byla získaná data shrnuta do grafu a jako sorbent s nejlepší adsorpční kapacitou se ukázaly arašídové skořápky zrnitostní frakce <0,5 mm aktivované 1,0 mol l⁻¹HCl.

Jak je uvedeno na obrázku 23, nejvyšší adsorpční kapacity q bylo dosaženo po 20 min procesu. Rovnovážného stavu adsorpce dosáhla po uplynutí doby 60 min, kdy došlo k ustavení rovnováhy procesu adsorpce.

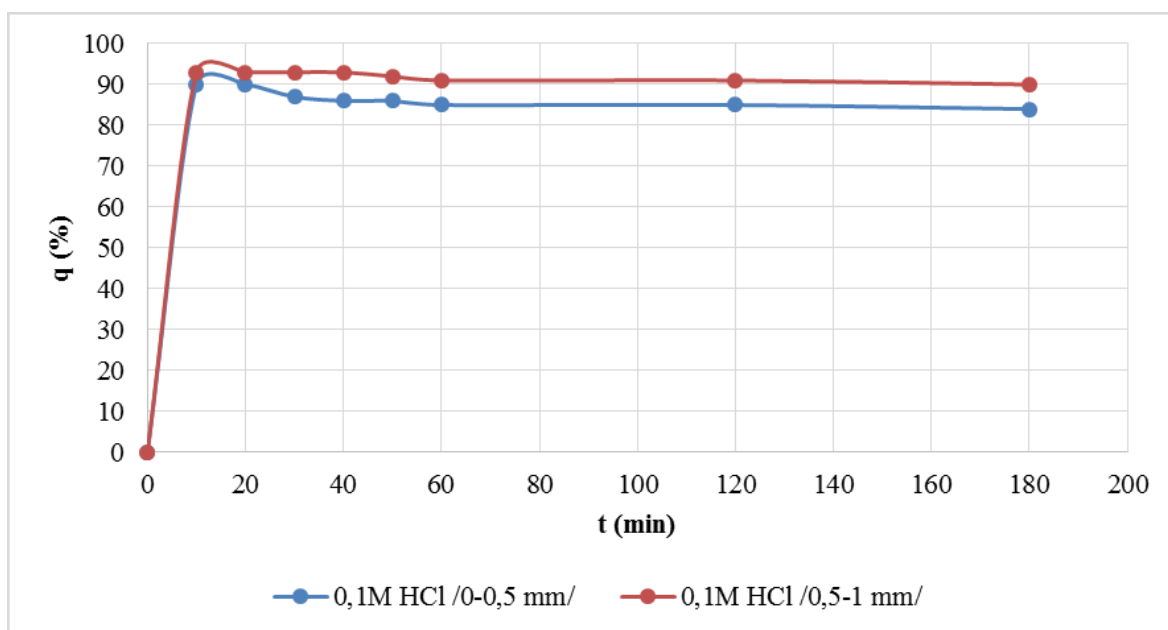


Obrázek 23: Výsledky adsorpce na různě aktivovaných sorbentech v průběhu času

Adsorpční křivky jsou velmi podobného tvaru a u každé z nich je jasně viditelný silný nárůst adsorpce po dobu prvních 20 min, kdy má sorbent spoustu volných vazebných míst pro adsorpci síranů. Útlum adsorpčního procesu nastává po uplynutí doby 60 min, z důvodu nedostatečného množství volných adsorpčních míst v sorbentu. Tím je dosaženo maximální sorpční kapacity sorbentu a další nárůst adsorpce není předpokládána.

Ve všech případech zrnitostní frakce a chemické aktivace či neaktivovaného sorbentu bylo dosaženo pozoruhodných výsledků, které jsou téměř srovnatelné. V některých případech však došlo k vyšší adsorpci a z tohoto důvodu se jedná o výhodnější aktivaci a zrnitostní frakci sorbentu pro použití k odstraňování síranů z vodní matrice.

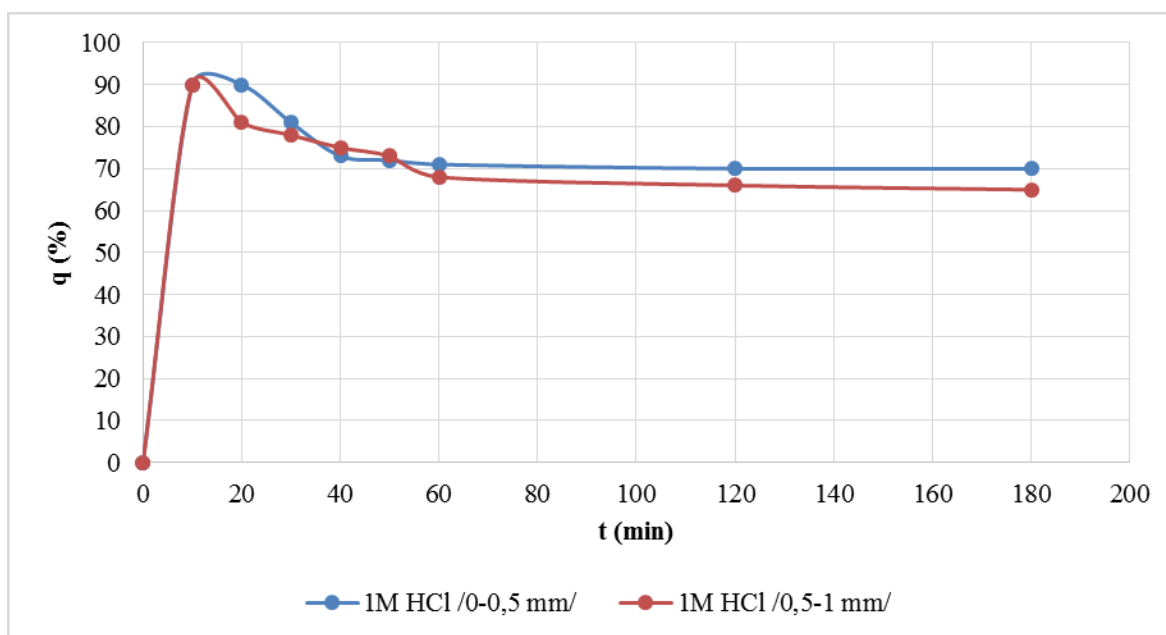
Z tohoto důvodu bylo také nutné zkoumat různé zrnitostní frakce a koncentrace aktivačního činidla, aby bylo možno určit, který sorbent je pro proces adsorpce síranů nejvhodnější. Podrobně jsou výsledné hodnoty pro každou zrnitostní frakci a koncentraci aktivačního činidla HCl rozebrány v následující části, kde jsou pro přehlednost údajů převedeny do grafické podoby.



Obrázek 24: Porovnání zrnitostních frakcí za použití 0,1 mol l⁻¹ HCl

Na obrázku 24 jsou uvedeny adsorpce za použití zrnitostní frakce <0,5 mm a 0,5-1 mm aktivované 0,1 mol l⁻¹ HCl. V tomto případě došlo k počátečnímu nárůstu sorpce z důvodu velkého množství volných vazebných míst, jak bylo předpokládáno. Od doby 20 min již docházelo pouze k nepatrnému klesání a v 60 min se proces adsorpce ustálil. Aktivace touto koncentrací aktivačního činidla se jeví jako nejvýhodnější a v době 20 min nastala maximální adsorpční kapacita sorbentu, kdy bylo z vzorového roztoku odstraněno až 88 % síranů (4,4 mg g⁻¹).

Jak je dle obrázku 24 patrné, lepší adsorpční kapacity dosahoval sorbent zrnitostní frakce 0,5-1 mm, který je na grafu vyobrazen červenou křivkou. Za použití tohoto sorbentu došlo k získání nejvyšší adsorpční kapacity v průběhu experimentu. Ačkoli křivka vyobrazena na grafu modrou barvou, neboli sorbent se zrnitostní frakcí <0,5 mm, nedosahoval až tak vysokých hodnot, stále se jedná o druhý nejlepší použitý sorbent, který byl tímto experimentem zkoumán.

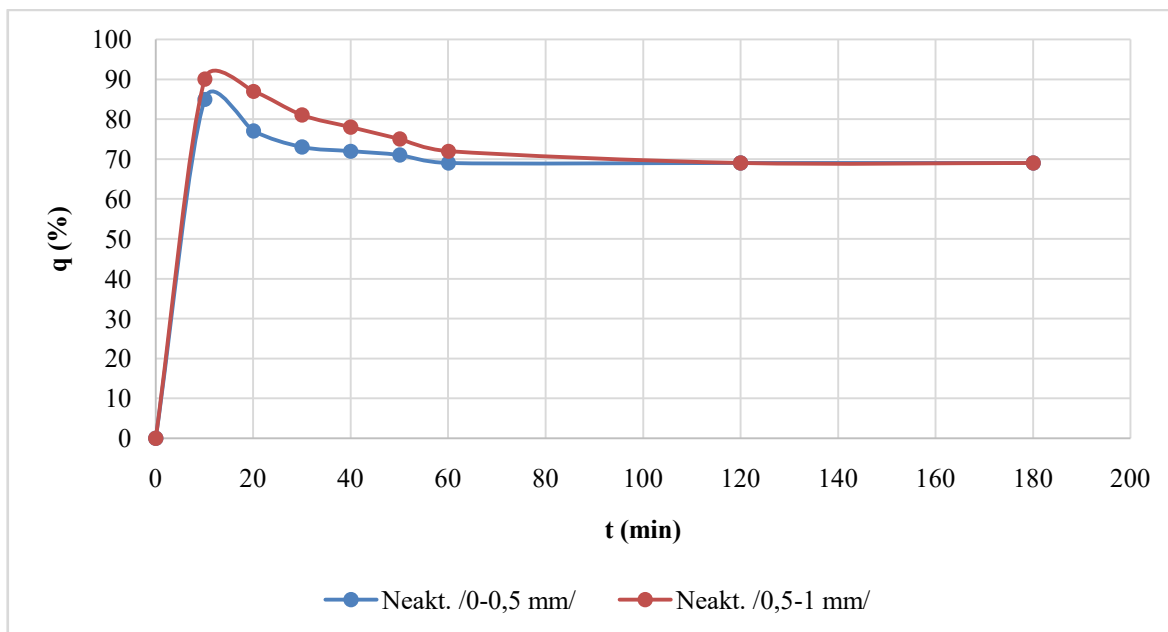


Obrázek 25: Porovnání zrnitostních frakcí za použití $1,0 \text{ mol l}^{-1} \text{ HCl}$

Obrázek 25 vyobrazuje použití $1,0 \text{ mol l}^{-1} \text{ HCl}$ na sorbent zrnitostní frakce $<0,5 \text{ mm}$ a $0,5-1 \text{ mm}$ k adsorpci síranů ze vzorového roztoku. Tímto bylo dosaženo jako v předchozích případech, že došlo k vysokému účinku sorpčního procesu v průběhu prvních 20 min a od té doby nastalo prudké klesání hodnot adsorpční kapacity aktivovaného sorbentu podzemnice olejné. Opět po uplynutí 60 min došlo k ustálení procesu a nedocházelo k žádným prudkým výkyvům naměřených hodnot.

Ačkoli se tento sorbent neprojevil pro proces adsorpce síranů jako nejvýhodnější, stále došlo k uspokojivému odstranění síranů z modelového roztoku. Aktivace $1,0 \text{ mol l}^{-1} \text{ HCl}$ je v případě tohoto experimentu řazena k průměrným sorbentům, jelikož sorbentem aktivovaným $0,1 \text{ mol l}^{-1} \text{ HCl}$ došlo k získání lepší adsorpční kapacity.

Křivka vyobrazena červenou barvou značí zrnitostní frakci $0,5-1 \text{ mm}$, která se v porovnání s frakcí $<0,5 \text{ mm}$ nejvíce natolik efektivně (křivka modré barvy). Modrá křivka po uplynutí doby 20 min nabírá postupného klesání adsorpční kapacity sorbentu, naopak u křivky červené, která se v tomto bodě prudce láme a adsorpce razantně klesá.



Obrázek 26: Použití různých zrnitostních frakcí neaktivovaného sorbentu

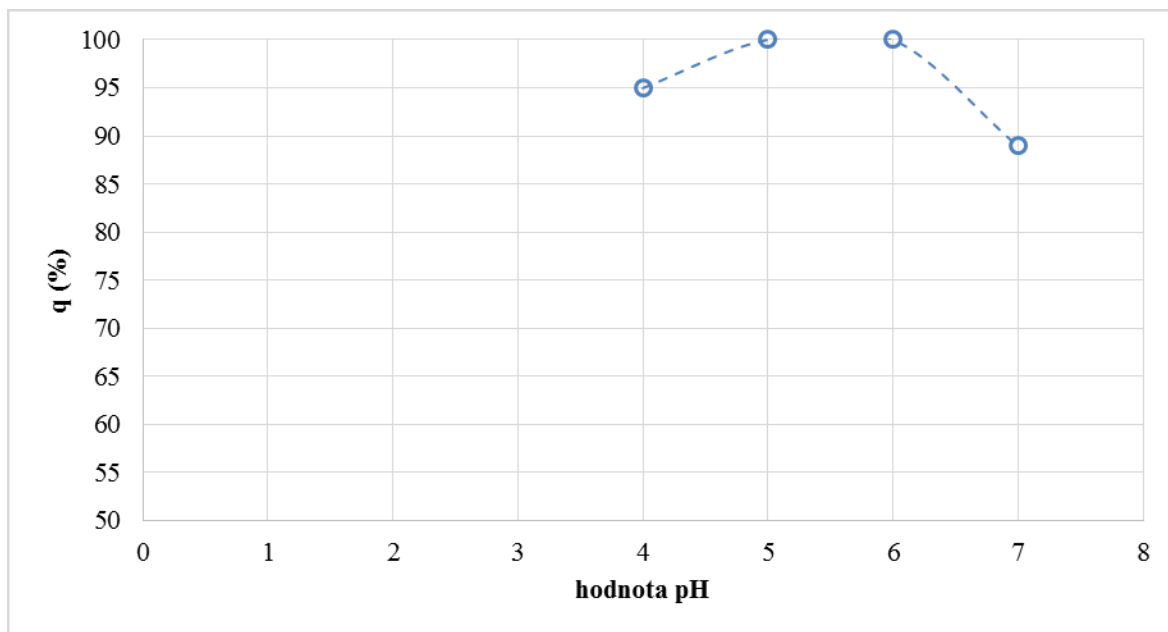
Poslední možností, která byla pro adsorpci síranů na rozemleté skořápky podzemnice olejné využita, je jejich neaktivovaná forma v zrnitostní frakci <0,5 mm a 0,5-1 mm. Oproti ostatním vzorkům došlo v tomto případě k vysokému nárůstu adsorpce síranů na sorbent již v prvních 10 min a poté nastal prudký pokles hodnot. K ustálení však došlo stejně jako v předešlých případech v čase 60 min.

Z využitých sorbentů byla jeho neaktivovaná forma nejméně efektivní, ale i tak dosáhla vysoké adsorpční kapacity. Rozdíl byl v tom, že již po uplynutí doby 10 min dosáhla adsorpční kapacita sorbentu vysokého nasycení a proces začal prudce klesat z důvodu nedostatečného množství vazebných míst.

Vyšší efektivity v porovnání těchto dvou neaktivovaných sorbentů dosáhla zrnitostní frakce 0,5-1 mm vyobrazena červenou křivkou. Modrá křivka zobrazuje zrnitost <0,5 mm a po čase 10 min došlo k prudšímu poklesu adsorpční kapacity než v případě sorbentu s větší frakcí.

Hodnota pH

Jak již bylo zmíněno v předešlých kapitolách, hodnota pH je jedním z nejdůležitějších faktorů pro možný průběh biosorpce. Na následujícím obrázku 27 je vyobrazen průběh hodnot pH, které roztok dosahoval při své nejvyšší adsorpční kapacitě.



Obrázek 27: Hodnota pH při nejvyšší adsorpční kapacitě

Hodnota pH byla v rozmezí 4,0-5,0 při nárůstu adsorpce síranu na sorbent, v případech, kdy docházelo k poklesu adsorpční kapacity z důvodu nedostatečného množství vazebných míst se pH pohybovalo v rozmezí hodnot 6,0-7,0.

Jak je z grafu patrné, v rozmezí hodnot pH 5,0-6,0 si sorbent udržoval svou maximální adsorpční kapacitu a s poklesem hodnoty pH, klesá také adsorpční kapacita. Značné množství síranů bylo tedy adsorbováno spíše při kyselé hodnotě pH vodního roztoku, naopak při jeho poklesu k hodnotám neutrálním až zásaditým došlo rovněž k poklesu adsorpce.

Adsorpční kapacita q v porovnání s hodnotou pH je následující:

Tabulka 3: Porovnání hodnot q a pH

Hodnota pH	Adsorpční kapacita q (%)
4,0	95
5,0-6,0	100
7,0	90

Langmuirova izoterma

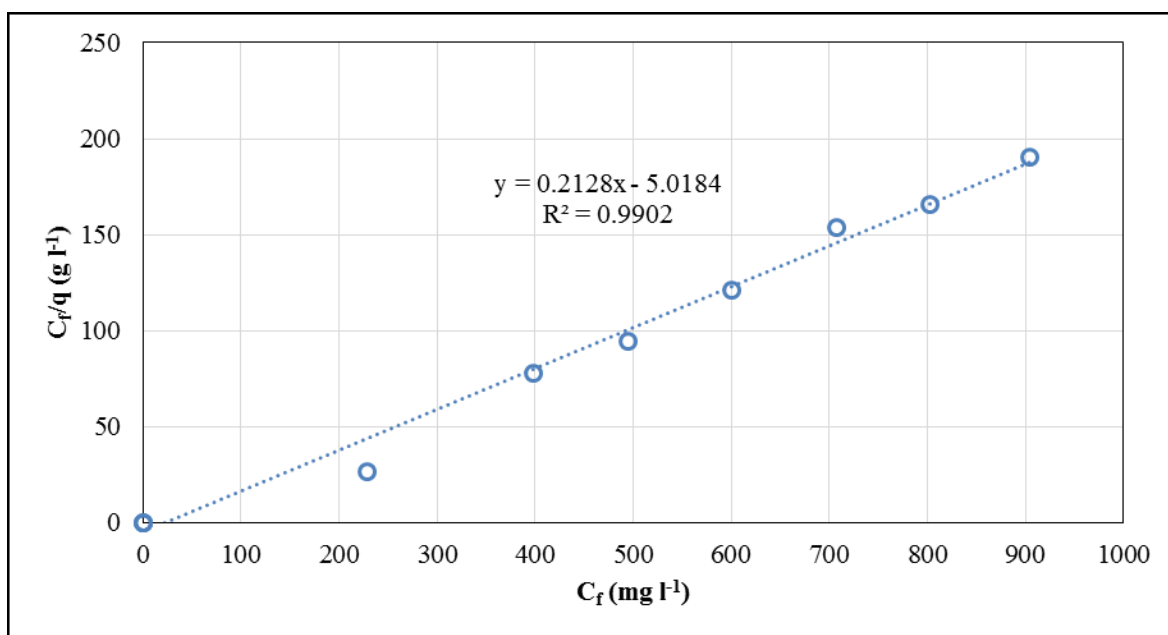
Pro popis izoterem byly využity dva modely a to Langmuirova a Freundlichova adsorpční izoterma. Lineární forma je stěžejní k získání hodnot konstant a nelineární forma slouží k určení, zda se teoretická a experimentální data shodují či neshodují.

K modelování adsorpčních izoterem byl využit sorbent s nejvyšší adsorpční kapacitou, a to zrnitostní frakce 0,5-1 mm aktivovaná 0,1 mol l⁻¹HCl a vzorové roztoky s různou vstupní koncentrací síranů, která činila 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 a 1000 mg.l⁻¹. Jak je patrné z tabulky 4, experimentální hodnota q vyšla o poznání lépe než je hodnota teoretická.

Tabulka 4: Hodnoty konstant Langmuirovy izotermy

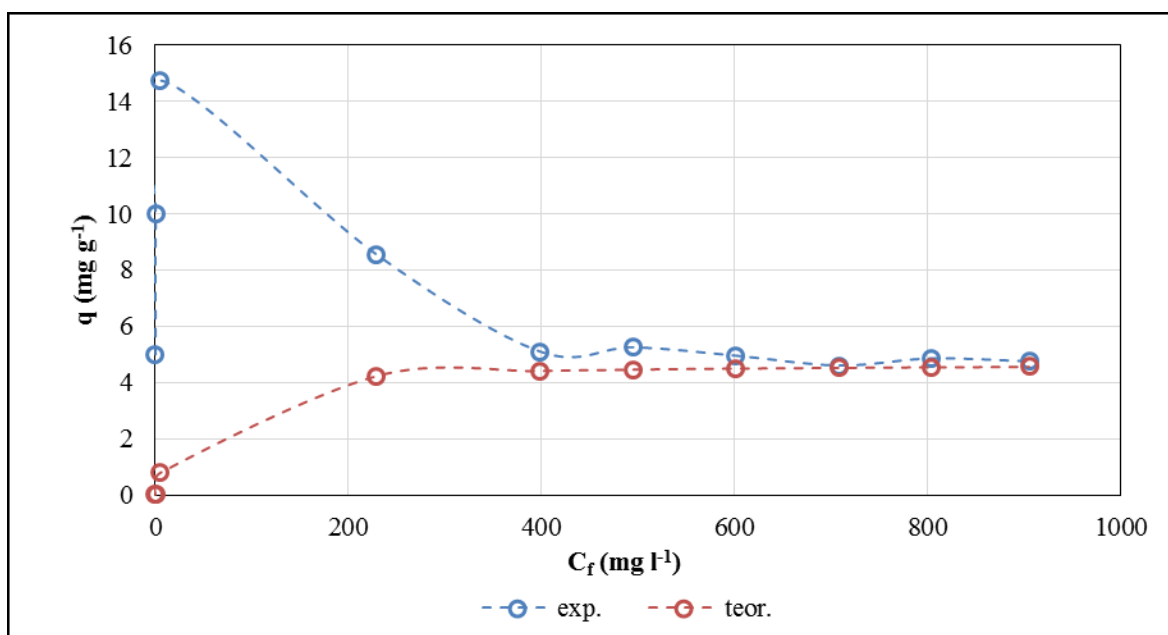
Experimentální	Teoretické			
q (mg/g)	q _{max} (mg/g)	b (L/mg)	R _L	R ²
5,00	4,95	0,041	0,19	0,9902

Na obrázku 28 je uvedena lineární forma Langmuirovy adsorpční izotermy, která poukazuje na to, že s nárůstem molární koncentrace vzorového roztoku 0,1 mol l⁻¹ HCl stoupá také adsorpční kapacita sorbentu. Lineární tvar rovnice je tedy $y = 0,2128x - 5,0184$ a korelační koeficient $R^2 = 0,990$. $R_L = 0,19$ a tím značí příznivou adsorpci.



Obrázek 28: Lineární tvar Langmuirovy izotermy pro sorpci síranů

Na obrázku 29 je vyobrazen průběh sorpce za využití nelineární Langmuirovy izotermy.



Obrázek 29: Nelineární tvar Langmuirovy izotermy

Křivka experimentální (modré barvy) začíná při adsorpční kapacitě $14,75 \text{ mg g}^{-1}$ čímž je zde dosaženo také nejvyšší hodnoty adsorpční kapacity a začíná pozvolný pokles těchto hodnot. Kdežto teoretická křivka (červená barva) má počátek adsorpční kapacity v hodnotě $q = 0,038 \text{ mg g}^{-1}$ a nárůst adsorpční kapacity postupně narůstá až do hodnoty $q = 4,995 \text{ mg g}^{-1}$, v konečné fázi se v hodnotě $q = 4,534 \text{ mg g}^{-1}$ obě křivky setkávají a adsorpční kapacita se ustaluje při 708 mg l^{-1} koncentraci sorbatu v roztoku. Ačkoli v porovnání s teoretickými hodnotami dosahuje sorbent podzemnice olejné vyšších hodnot ze začátku procesu, jeho vysoká schopnost adsorpce síranů byla prokázána.

Freundlichova izoterma

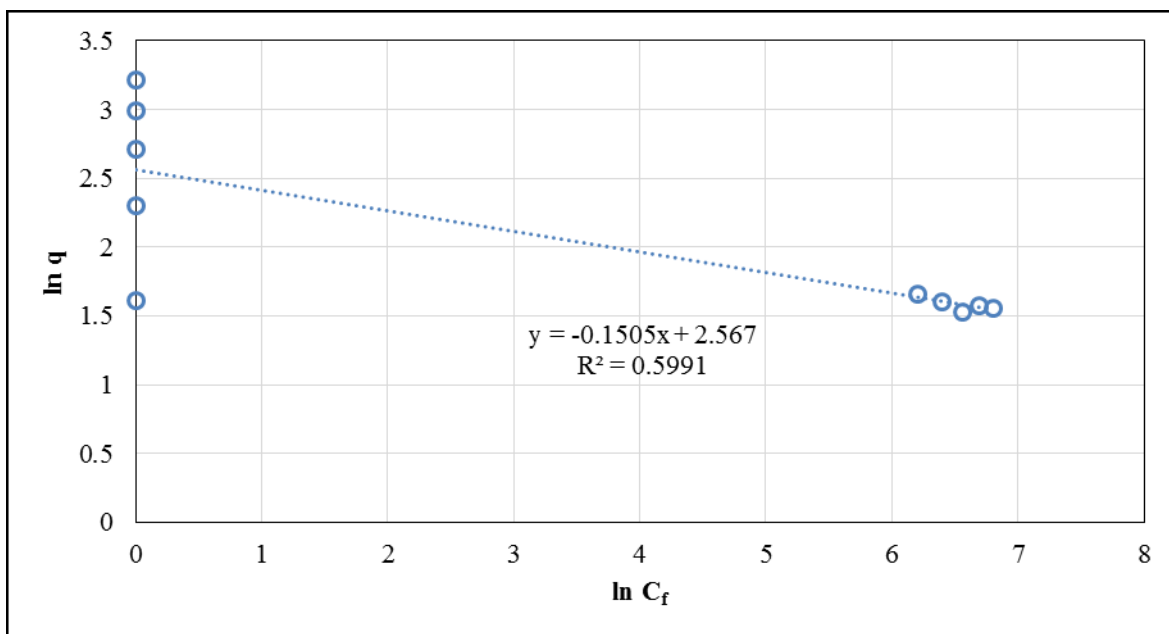
Dle tabulky 5 je patrná rozdílnost hodnoty q , která v experimentální části je značně nižší a rovná se $5,00 \text{ mg g}^{-1}$, kdežto teoretická hodnota q je $13,03 \text{ mg g}^{-1}$.

Tabulka 5: Hodnoty konstant Freundlichovy izotermy

Experimentální	Teoretické			
$q \text{ (mg/g)}$	$q_{\text{max}} \text{ (mg/g)}$	n	K_f $\text{(mg/g)(L/mg)}^{1/n}$	R^2
5	13,03	6,645	13,027	0,5991

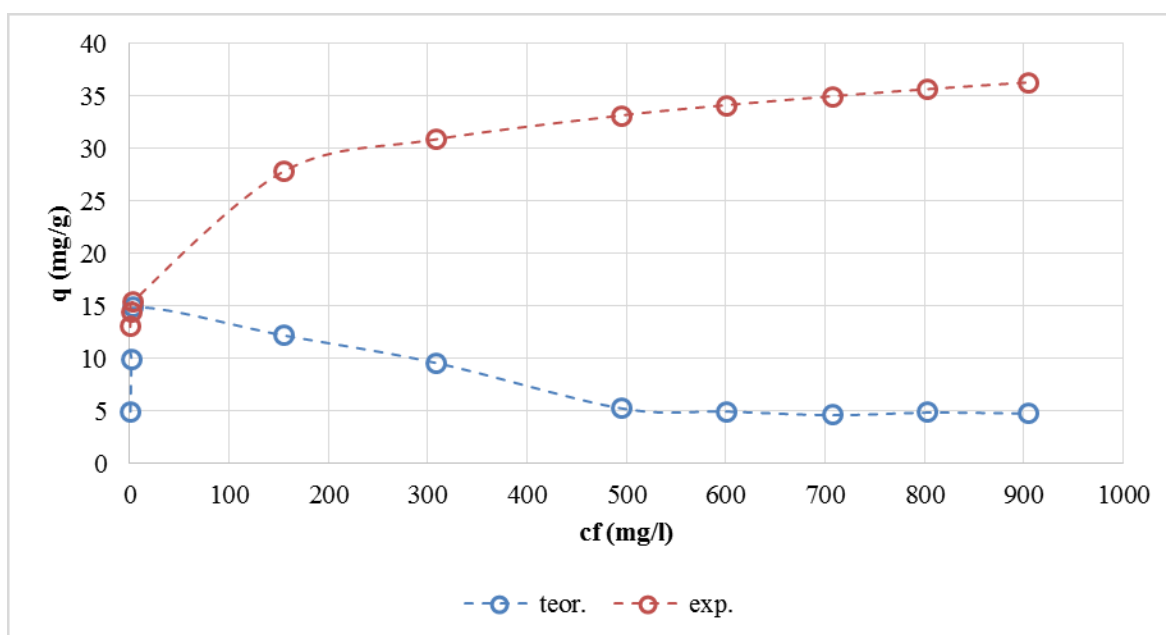
Z obrázku 30 vyobrazující lineární tvar Freundlichovy adsorpční izotermy je patrné, že ne jen hodnota q , ale také korelační koeficient R^2 je nižší a je roven 0,5991.

Oproti Langmuirově izotermě jde v tomto případě o pokles, kdy adsorpční kapacita začínala při hodnotě $q = 2,708 \text{ mg g}^{-1}$ a klesala až na $1,558 \text{ mg g}^{-1}$.



Obrázek 30: Lineární tvar Freundlichovy izotermy

Dalším vyobrazením je Freundlichova izoterma v nelineárním tvaru na obrázku 31.



Obrázek 31: Nelineární forma Freundlichovy izotermy

Obě křivky, jak experimentální (modré barvy), tak teoretická (červené barvy), začínají při adsorpční kapacitě $q = 14,459 \text{ mg g}^{-1}$ čímž je v teoretické části rovněž dosaženo nejvyšší adsorpční kapacity. Nadále už pouze klesá až k hodnotě $q = 4,75 \text{ mg g}^{-1}$, kdy je rovněž koncentrace sorbatu v roztoku na hodnotě 905 mg l^{-1} . Naopak

experimentální křivka od společného začátku postupně stoupá a dosahuje až na hodnotu $q = 36,290 \text{ mg g}^{-1}$ při koncentraci sorbátu v roztoku 905 mg l^{-1} jako křivka teoretická.

Stejně jako u Langmuirovy izotermy jsou teoretická a experimentální křivka odlišného zakřivení, ale i v tomto případě byl prokázán vysoký adsorpční potenciál použitého sorbentu skořápek podzemnice olejné.

7.1 Diskuse

Stejně jako v jiných studiích, které jsou popisovány v kapitole č. 2 – Současný stav řešené problematiky, šlo o to prokázat, že použitý biosorbent, a to tedy rozemleté skořápky podzemnice olejné, jsou vhodným kandidátem na odstranění kontaminantů z odpadní vody. Pro účely důkladného průzkumu bylo využito více zrnitostních frakcí a zároveň různé koncentrace aktivačního činidla.

V průběhu experimentu byla získávána data k vyhodnocení nejvýhodnější hodnoty pH či koncentrace sorbentu. Získaná data byla zpracována do grafů, z nichž je patrné, že odstraňování síranů z vody nečiní zvolenému typu sorbentu žádný problém.

S. R. Shukla a R. S. Pai [12], kteří používali k adsorpci skořápky podzemnice olejné a piliny, prováděli experiment se zrnitostní frakcí cca 0,4-0,8 mm. Ke zvýšení adsorpční kapacity použili na sorbent barvivo ostazinová oranž H-2R. Co se týká hodnoty pH, tak např. ionty Cu^{II} vykazovaly maximální adsorpce 60,55% při pH 5,24 a nejnižší 4,38% při pH 1,5 pro nebarvené skořápky podzemnice olejné. Pro ty obarvené byla maximální adsorpce 95,46% při pH 5,24 a nejnižší 7,94% při pH 1,5.

Jako další příklad je studie S. Owalude et al. [11], kteří k adsorpci využívali namleté skořápky podzemnice olejné zrnitostní frakce 0,2-0,3 mm. Pro jejich modifikaci byl použit dianhydrid kyseliny pyromelitové. Zde byl vliv hodnoty pH rovněž patrný. Zkoumán byl v různých koncentracích iontů vodíku při zachování konstantních hodnot ostatních parametrů. Hodnota pH při adsorpci se pohybovala mezi 1,0 a 8,0, modifikovaný adsorbent dosáhl nejvyšší adsorpce 96% při pH 2,0, zatímco nemodifikovaný adsorbent při stejném pH dosáhl kapacity pouze 82%.

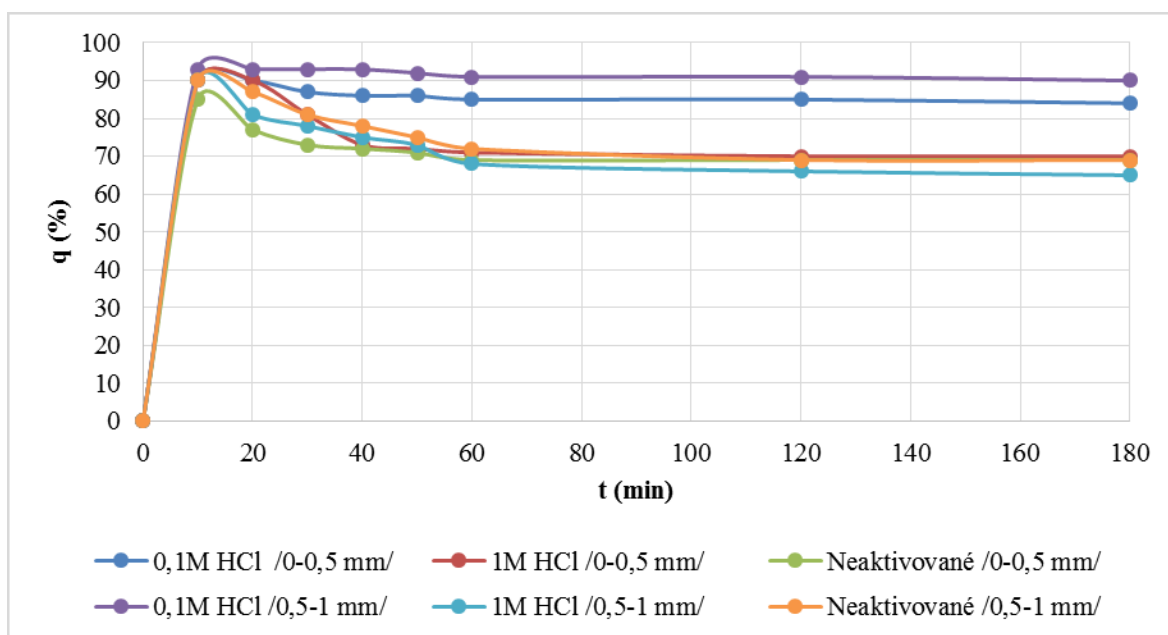
Posledním z uvedených studií, kde byly využity jako adsorbent skořápky podzemnice olejné je studie N. Trivedi et al. [10], kteří je využívali ve třech úpravách: popel získaný spalováním skořápek, biouhel získaný pyrolýzou skořápek a chemicky aktivované aktivním uhlím z biouhlu. Všechny biosorbenty byly upraveny na zrnitostní frakci cca 0,074 mm. Uhlí z biouhlu bylo aktivováno roztokem hydroxidu draselného a po jeho následném vysušení bylo aktivováno proudem dusíku v trubkovém reaktoru. Popel získaný spalováním skořápek ukázal maximální procentuální odstranění za pH 8,5, biouhel získaný pyrolýzou skořápek při pH 10,5 a chemicky aktivované aktivní uhlí z biouhlu pro pH 9,7.

Rovněž byly vytvořeny modely izoterem a srovnávány s adsorpčními izotermami Langmuira a Freundlicha. I přes to, že se od teoretické části izoterem lišily, byl opět prokázán jednoznačně příznivý efekt sorbentu na adsorpci síranů. V případě porovnání s Langmuirovou adsorpční izotermou začínala experimentální křivka při adsorpční kapacitě $q = 14,75 \text{ mg g}^{-1}$, která byla zároveň nejvyšší adsorpční kapacitou, a dále jen klesala, kdežto teoretická křivka má počátek adsorpční kapacity v hodnotě $0,038 \text{ mg g}^{-1}$ a dochází k nárůstu adsorpční kapacity q až k hodnotě $4,995 \text{ mg g}^{-1}$. Obě křivky se setkaly až v hodnotě $q 4,534 \text{ mg g}^{-1}$, kde došlo k ustavení rovnováhy.

V případě porovnání s Freundlichovou adsorpční izotermou je zde oproti teoretické křivce u experimentální prokázán jasný nárůst adsorpční kapacity místo jejího poklesu. Obě křivky začínaly při adsorpční kapacitě $q = 14,459 \text{ mg g}^{-1}$, která u teoretické křivky byla nejvyšší dosaženou hodnotou, a dále už docházelo jen k jejímu poklesu. Experimentální křivka naopak začala stoupat až do hodnoty $36,290 \text{ mg g}^{-1}$, v níž dosáhla nejvyšší adsorpční kapacity.

Po porovnání s Langmuirovou a Freundlichovou izotermou se ukázalo, že Freundlichova izoterma je pro použití nevhodná, jelikož má nízký korelační koeficient R^2 . U Langmuirovy izotermy však bylo prokázáno, že vhodná je, z důvodu velmi vysoké hodnoty korelačního koeficientu R^2 . Experimentální křivka je v tomto případě při nízkých koncentracích o mnoho lepší než matematický model předpokládá a u koncentrací vyšších se již chová stejně jako křivka teoretická. Výsledky studie S. R. Shukla a R. S. Pai se rovněž řídily Langmuirovým modelem adsorpční izotermy. Stejně tak tomu bylo i u studie S. Owalude et al. a N. Trivedi et al..

V případě experimentu provedeného v této práci adsorpce dosáhla maximální hodnoty nasycení sorbentu v čase 20 min, kdy bylo obsazeno většinové množství vazebných míst a poté už docházelo pouze ke klesání adsorpce síranů na zvolený sorbent. Rovnovážného stavu dosáhla adsorpční kapacita po 60 min a poté již nedocházelo téměř k žádnému podstatnějším kolísání hodnot jak je možno vidět na obrázku 32.



Obrázek 32: Porovnání adsorpce na různých zrnitostních frakcích sorbentu v průběhu času

Nejvyšší adsorpční kapacita v čase 20 min stanovena v průměru na hodnotu 88 % odstranění síranů z modelového roztoku (tedy $4,4 \text{ mg g}^{-1}$). Sorbent, u kterého byla naměřena nejvyšší hodnota adsorpce, byl aktivovaný $0,1 \text{ mol l}^{-1} \text{ HCl}$ a jeho zrnitostní frakce se rovnala $0,5-1 \text{ mm}$. V porovnání se sorbenty aktivovanými $1,0 \text{ mol l}^{-1} \text{ HCl}$, neaktivovanými a nižší zrnitostní frakce, tento dosáhl nejlepších výsledků pro adsorpci síranů, ačkoli u ostatních se také prokázala vysoká účinnost adsorpce na sorbent.

Hodnota pH se při experimentu pohybovala v hodnotách $4,0-5,0$ při nárůstu adsorpce síranu na sorbent, a $6,0-7,0$ v případě, kdy docházelo k poklesu adsorpční kapacity z důvodu nedostatečného množství vazebných míst. Nejvyšší adsorpční kapacity bylo dosaženo při pH $5,0-6,0$ a to tedy 88%.

8 ZÁVĚR

Celá tato práce se zabírala využitím biosorbentu pro odstranění síranů z vodní matrice. Jako sorbent byly pro účely této studie zvoleny skořápky podzemnice olejné v jejich rozemleté formě rozlišných frakcí. Zrnitostní frakce byly zvoleny <0,5 mm a 0,5-1 mm. Jako aktivační činidlo byla využita 0,1 a 1,0 mol l⁻¹ HCl.

Vzhledem k tomu, že již byly provedeny studie používající tento sorbent k odstranění jiných kontaminantů než síranů, a dokazující, že je tento sorbent vhodný k jejich odstranění, při experimentální části byly očekávány pouze uspokojivé výsledky adsorpce síranů na sorbent.

To se také povedlo prokázat a úplný popis všech získaných výsledků je uveden v kapitole 7 – Výsledky a diskuze. Nejvhodnějším adeptem pro adsorpci síranů se ukázal být sorbent zrnitostní frakce 0,5-1 mm, který byl aktivován aktivačním činidlem 0,1 mol l⁻¹ HCl. I přesto, že ostatní sorbenty prokázaly vysokou afinitu při adsorpci síranů a nejvyšší hodnota adsorpce vyšla na 88% (4.4 mg g⁻¹) při hodnotě pH 5,0-6,0, tento se projevil jako nejúčinnější. Největší množství síranů bylo adsorbováno spíše při kyselém pH vodního roztoku. K poklesu adsorpce docházelo při zvyšování hodnot pH v neutrálním až zásaditém roztoku.

Jak se dalo očekávat, nejnižší adsorpční kapacity dosáhl neaktivovaný sorbent. K nejvyšším hodnotám adsorpční kapacity došlo již po uplynutí doby 10 min a poté nastal prudký pokles z důvodu nedostatečného množství volných vazebných míst. Stejně jako v případě využití předešlých sorbentů se proces adsorpce ustavil v čase 60 min. Efektivnější z neaktivovaných sorbentů byla zrnitostní frakce 0,5-1 mm.

Pro porovnání s teorií byly použity modely Langmuirovy a Freundlichovy adsorpční izotermy. Bylo prokázáno, že Freundlichova izoterma je pro použití nevhodná, z důvodu nízkého korelačního koeficientu R². Langmuirova izoterma se však jako vhodná ukázala, protože korelační koeficient R² dosáhl vysoké hodnoty. Pro nízké koncentrace je tedy experimentální křivka velmi dobrá a při koncentracích vyšších se chová jako křivka teoretická.

Pro adsorpci síranů je rovněž možno využít jiné typy adsorbentů a jejich adsorpční schopnosti byly zkoumány v různých studiích. Řadí se mezi ně např.

modifikovaná rýžová sláma, analcim, zeolit či magnetit. Jako aktivační činidlo lze rovněž místo kyseliny chlorovodíkové použít dianhydrid kyseliny pyromelitové či hydroxid sodný.

V různých studiích se rovněž lišily zrnitostní frakce sorbentu, na něž byl rozemletý a následně přesítovaný. Pro zjištění nejlepší adsorpční kapacity sorbentu by bylo nejvhodnější obsáhnout co největší spektrum zrnitostních frakcí a prozkoumat jejich adsorpční kapacitu, případně na všech použitých zrnitostních frakcích použít jiné aktivační činidlo.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] GRÜNWALD, A., DVOŘÁK, J., BULIČKA, M., TESAŘ, S., CHARAMZA, J.: Způsob úpravy vodných roztoků obsahujících sírany. Patent 273 517, Praha, 1990. Dostupné z: <<http://spisy.upv.cz/Patents/FullDocuments/273/273517.pdf>>.
- [2] STRNADOVÁ, N., O DOUBEK a J RÁCLAVSKÝ. *Odstraňování síranů z průmyslových vod*. VŠCHT Praha, 2000.
- [3] JOSHI, Jigar a Omprakash SAHU. *Adsorption of Heavy Metals by Biomass* [online]. Journal of Applied & Environmental Microbiology, 2014, 23-27 [cit. 2017-04-06]. Dostupné z: <http://pubs.sciepub.com/jaem/2/1/5/>
- [4] PÁNKOVÁ, Anna. *Studium vlivu různých parametrů na průběh sorpce síranů*. Ostrava, 2014. Bakalářská práce. VŠB-TUO. Vedoucí práce Eva Pertile.
- [5] DOLEJŠ, NOGOVA: Využití membránových procesů při úpravě pitné vody. *Sborník Voda ZLIN* 2002. Dostupné na: <<http://www.smv.cz/res/data/014/001646.pdf>>.
- [6] MORAVEC, Richard. *Studium biosorpčních izoterm síranových iontů na pomerančovou kůru*. Ostrava, 2013. Diplomová práce. VŠB-TUO. Vedoucí práce Eva Pertile.
- [7] CAO, Wei, Zhi DANG, Bao-Ling YUAN, Chun-Hua SHEN, Jin KAN a Xiu-Ling XUE. *Sorption kinetics of sulphate ions on quaternary ammonium-modified rice straw* [online]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry: Elsevier, 2014 [cit. 2017-04-01]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1226086X13005273>
- [8] RUNTTI, Hanna, Pekka TYNJÄLÄ, Sari TUOMIKOSKI, Teija KANGAS, Tao HU, Jaakko RÄMÖ a Ulla LASSI. *Utilisation of barium-modified analcime in sulphate removal: Isotherms, kinetics and thermodynamics studies* [online]. Journal of Water Process Engineering: Elsevier, 2017 [cit. 2017-04-05]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214714416302707>
- [9] Payman ROONASI, Allan HOLMGREN. *An ATR-FTIR study of sulphate sorption on magnetite; rate of adsorption, surface speciation, and effect of calcium ions* [online]. Journal of Colloid and Interface Science: Elsevier, 2009 [cit. 2017-04-05]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979709000101>

- [10] TRIVEDI, Nikhilesh S., Rhushikesh A. KHARKAR a Sachin A. MANDAVGANE. *2,4-Dichlorophenoxyacetic acid adsorption on adsorbent prepared from groundnut shell: Effect of preparation conditions on equilibrium adsorption capacity* [online]. Visvesvaraya National Institute of Technology: Elsevier, 2016 [cit. 2017-04-05]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1878535216301204>
- [11] OWALUDE, Samson O. a Adedibu C. TELLA. *Removal of hexavalent chromium from aqueous solutions by adsorption on modified groundnut hull* [online]. University of Ilorin: Elsevier, 2016 [cit. 2017-04-05]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2314853516301445>
- [12] SHUKLA, S.R. a Roshan S. PAI. Adsorption of Cu(II), Ni(II) and Zn(II) on dye loaded groundnut shells and sawdust [online]. Separation and Purification Technology: Elsevier, 2005 [cit. 2017-04-02]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586604002485>
- [13] HANNACHI, Chiraz et al. Application of Adsorption Models for Fluoride, Nitrate and Sulfate Removal by AMX Membrane. International Journal of Technology, [S.l.], v. 5, n. 1, p. 60-69, jan. 2014. ISSN 2087-2100
- [14] BOHUMIL VOLESKY. *Sorption and biosorption*. Montreal-St. Lambert, Quebec: BV Sorbex, 2003. ISBN 09-732-9830-8.
- [15] Y.S.Ho Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions, Scientometrics 59 (2004) 171-177.
- [16] SUROVKA, Dalibor. *Aplikácia nízkonákladových sorbentov pre odstránenie síranov a vybraných kovov z vodnej matrice*. Ostrava, 2014. Dizertační práce. VŠB-TUO. Vedoucí práce Vladimír Slivka.
- [17] *Adsorpční izoterma* [online]. [cit. 2017-03-01]. Dostupné z: http://147.33.74.135/knihy/uid_es-001/hesla/adsorpcni_izoterma.html
- [18] *Langmuirova izoterma* [online]. [cit. 2017-02-16]. Dostupné z: <http://www.cojeco.cz/index.php?detail=1>
- [19] FOO, K.Y. a B.H. HAMEED. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*. roč. 156, č. 1, s. 2-10. ISSN 13858947. DOI:

10.1016/j.cej.2009.09.013.

Dostupne

z:<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894709006147>

[20] BEHNAMFARD, Ali a Mohammad Mehdi SALARIRAD. Equilibrium and kinetic studies on free cyanide adsorption from aqueous solution by activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*. roč. 170, č. 1, s. 127-133. ISSN 03043894. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.04.124. Dostupne z:

<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389409007080>

[21] LANGMUIR I., The constitution and fundamental properties of solids and liquids, *Journal of the American Chemical Society*, 38 (11) (1916) 2221–2295

[22] *Freundlichova izoterma* [online]. [cit. 2017-02-16]. Dostupné z: http://www.psychologia.sk/portal/?pojem=Freundlichova_izoterma

[23] Freundlichova izoterma [online]. [cit. 2017-04-02]. Dostupné z: http://147.33.74.135/knihy/uid_es-001/hesla/freundlichova_adsorpcni_izoterma.html

[24] *Adsorption Isotherm* [online]. [cit. 2017-04-11]. Dostupné z: <http://www.chemistrylearning.com/adsorption-isotherm/>

[25] PONEC V., KNOR Z., ČERNÝ S.; *Adsorpce na tuhých látkách*. Vyd. 1., Praha: SNTL, 1968. 496 s.

[26] HLADKÁ, Helena. *Kinetika sorpce síranových aniontů pomocí vybrané dřevokazné houby* [online]. Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava. Hornicko-geologická fakulta, 2014 [cit. 2017-04-02]. Dostupné z: <https://dspace.vsb.cz/handle/10084/103704>. Vedoucí práce Eva Pertile.

[27] HIMA KARNIKA, Alluri; SRINIVASA REDDY; Ronda, et.al: Biosorption: An eco-friendly alternative for heavy metals removal. *African Journal of Biotechnology*[online]. 2007, vol.6 (25), pp 2924-2931. [cit. 2017-02-20]. ISSN 1684-5315. Dostupný z: <www.sciencedirect.com>.

[28] MATTUSCHKA, B.; STRAUBE, G. Biosorption of metals by a waste biomass. *Journal of chemical technology and biotechnology*. 1993, vol. 58, no.1, s. 57-63.

[29] HORÁKOVÁ, D.: *Bioremediace*. Masaryková univerzita, Přírodovědecká fakulta, Ústav experimentální biologie, Brno, 2006, 62-69 s.

- [30] *Fyzikální adsorpce* [online]. [cit. 2017-02-28]. Dostupné z: http://147.33.74.135/knihy/uid_es-001/hesla/fyzikalni_adsorpce.html
- [31] *Chemisorpce* [online]. [cit. 2017-02-28]. Dostupné z: http://147.33.74.135/knihy/uid_es-001/hesla/chemisorpce.html
- [32] *Factors Affecting The Adsorption* [online]. [cit. 2017-04-18]. Dostupné z: <http://www.chemistryworks.net/2013/11/factors-affecting-adsorption.html>
- [33] *Iontová adsorpce* [online]. [cit. 2017-02-28]. Dostupné z: http://147.33.74.135/knihy/uid_es-001/hesla/iontova_adsorpce.html
- [34] LO, Yung-Chung, Chieh-Lun CHENG, Yin-Lung HAN, Bor-Yann CHEN, Jo-Shu CHANG a S. ZANNA. *Recovery of high-value metals from geotherma lsites by biosorption and bioaccumulation* [online]. [cit. 2017-04-11]. DOI: 10.1016/j.biortech.2014.02.008. ISBN 10.1016/j.biortech.2014.02.008. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852414001795>
- [35] PITTER, P. *Hydrochemie*. 4. aktualizované vyd. Praha: VŠCHT Praha, 1999. 592 s. ISBN 978-80-7080-701-9.
- [36] MANSOUR, C., G. LEFÈVRE, E.M. PAVAGEAU, H. CATALETTE, M. FÉDOROFF a S. ZANNA. *Sorption of sulfate ions onto magnetite* [online]. [cit. 2017-04-11]. DOI: 10.1016/j.jcis.2008.11.009. ISBN 10.1016/j.jcis.2008.11.009. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S002197970801494X>
- [37] SAWALHA, Maather F., Jose R. PERALTA-VIDEA, Jaime ROMERO-GONZÁLEZ a Jorge L. GARDEA-TORRESDEY. *Biosorption of Cd(II), Cr(III), and Cr(VI) by saltbush (Atriplex canescens) biomass: Thermodynamic and isotherm studies. Journal of Colloid and Interface Science* [online]. 2006, vol. 300, issue 1 [cit. 2014-01-30]. DOI: 10.1016/j.jcis.2006.03.029. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S002197970600213X>
- [38] FOMINA, Marina, Geoffrey Michael GADD, Versiane A. LEÃO, Hsuan-Pei CHEN a Mei-Kuang LU. *Biosorption: current perspectives on concept, definition and application. Bioresource Technology*. 2014, 221-222, issue 8, s. -. DOI:10.1016/j.biortech.2013.12.102.

- [39] KADUKOVÁ, Jana; VIRČÍKOVÁ, Edita. *Minerálne biotechnológie III. : Biosorpcia kovov z roztokov*. Ostrava, Česká republika: VŠB - Technická universita Ostrava, 2003. 91 s. ISBN 80-248-0244-9.
- [40] KATAL, Reza, Mohsen VAFAIE SEFTI, Mehdi JAFARI, Amir Hossein SAEEDIDEHAGHANI, Seyedmehdi SHARIFIAN a Mohammed Ali GHAYYEM. Study effect of different parameters on the sulphate sorption onto nanoalumina: A critical review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2012, vol. 18, issue 1, s. 230-236. DOI:10.1016/j.jiec.2011.11.012.
- [41] *Arachis hypogaea Linn* [online]. [cit. 2017-02-27]. Dostupné z: <http://www.stuartxchange.org/Mani.html>
- [42] SCHLUCKNEROVÁ, Kamila. *Odstranění chromanových aniontů z vodné matrice chemicky modifikovanou odpadní biomasou z arašídů*. Ostrava, 2016. Diplomová práce. VŠB-TUO. Vedoucí práce Eva Pertile.
- [43] *Ekologické produkty z celulózy* [online]. [cit. 2017-04-11]. Dostupné z: <http://www.eko-plasty.cz/produkty-z-celulozy/>
- [44] *Hemicelulóza* [online]. [cit. 2017-04-11]. Dostupné z: <http://cs.dbpedia.org/page/Hemicelul%C3%B3za>
- [45] *Lignin* [online]. [cit. 2017-04-11]. Dostupné z: http://147.33.74.135/knihy/uid_es-002_v1/hesla/lignin.html
- [46] HORÁKOVÁ, Marta. *Analytika vody*. Vyd. 2., opr. a rozš. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2003. ISBN 978-80-7080-520-6.
- [47] PETRÁNEK, Jan. *Za tajemstvím kamenů: příručka pro mladé sběratele hornin, minerálů a zkamenělin*. 1. vyd. Praha: Grada, 2011, 199 s. ISBN 978-80-7075-749-9.

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1: Změny Langmuirovy izotermy při různých hodnotách konstanty K	11
Obrázek 2: Freundlichova izoterma.....	13
Obrázek 3: Porovnání nelineárních tvarů Langmuirovy a Freundlichovy izotermy	15
Obrázek 4: Typ izotermy č. 1	15
Obrázek 5: Typ izotermy č. 2	16
Obrázek 6: Typ izotermy č. 3	16
Obrázek 7: Typ izotermy č. 4	17
Obrázek 8: Typ izotermy č. 5	17
Obrázek 9: Fyzikální adsorpce	21
Obrázek 10: Chemická adsorpce	22
Obrázek 11: Porovnání Fyzikální a chemické adsorpce	22
Obrázek 12: Schéma pro porovnání procesu biosorpce a bioakumulace	23
Obrázek 13: Závislost na hodnotě pH.....	24
Obrázek 14: Podzemnice olejná	28
Obrázek 15: Vzorec celulosy a hemicelulosy.....	29
Obrázek 16: Vzorec ligninu.....	30
Obrázek 17: Schéma přípravy vzorků	33
Obrázek 18: Zleva sorbent zrnitostní frakce 0,5-1 mm a <0,5 mm aktivovaný 1,0 mol l ⁻¹ HCl, dále sorbent zrnitostní frakce 0,5-1 mm a <0,5 mm aktivovaný 0,1 mol l ⁻¹ HCl a neaktivovaný sorbent zrnitostní frakce 0,5-1 mm a <0,5 mm	34
Obrázek 19: Filtrace vzorků	35
Obrázek 20: Příprava vzorků a potřebných roztoků	36
Obrázek 21: Schéma lineárních a nelineárních forem Langmuirovy a Freundlichovy izotermy	37
Obrázek 22: Schéma koncentrací aktivačního činidla a zrnitostních frakcí.....	38

Obrázek 23: Výsledky adsorpce na různě aktivovaných sorbentech v průběhu času	39
Obrázek 24: Porovnání zrnitostních frakcí za použití $0,1 \text{ mol l}^{-1} \text{ HCl}$	40
Obrázek 25: Porovnání zrnitostních frakcí za použití $1,0 \text{ mol l}^{-1} \text{ HCl}$	41
Obrázek 26: Použití různých zrnitostních frakcí neaktivovaného sorbentu	42
Obrázek 27: Hodnota pH při nejvyšší adsorpční kapacitě.....	43
Obrázek 28: Lineární tvar Langmuirovy izotermy pro sorpci síranů	44
Obrázek 29: Nelineární tvar Langmuirovy izotermy.....	45
Obrázek 30: Lineární tvar Freundlichovy izotermy	46
Obrázek 31: Nelineární forma Freundlichovy izotermy	46
Obrázek 32: Porovnání adsorpce na různých zrnitostních frakcích sorbentu v průběhu času	50

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Koncentrace síranů v povrchových vodách.....	3
Tabulka 2: Základní vazebné skupiny významné pro proces biosorpce	20
Tabulka 3: Porovnání hodnot q a pH	43
Tabulka 4: Hodnoty konstant Langmuirovy izotermy.....	44
Tabulka 5: Hodnoty konstant Freundlichovy izotermy	45